

Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Direktor: Prof. Dr. med. dent. Daniel Edelhoff

Charakterisierung der Alterungseigenschaften zahnfarbener CAD/CAM-Restaurationsmaterialien

Dissertation
zum Erwerb des Doktorgrades der Humanbiologie
an der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Dipl.-Ing. (FH) Rüdiger Hampe, MSc
Halle/Saale
2020

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der
Universität München

Berichterstatte(r)in: Prof. Dr. Dipl.-Ing. (FH) Bogna Stawarczyk, MSc

Mitberichterstatte(r): PD Dr. Dr. Florian Andreas Probst

Prof. Dr. Christoph Benz

Prof. Dr. Ekaterini Paschos

Dekan: Prof. Dr. med. dent. Reinhard Hickel

Tag der mündlichen Prüfung: 08.07.2020

Eidesstattliche Versicherung

Ich, Rüdiger Hampe, erkläre hiermit an Eides statt,
dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema

Charakterisierung der Alterungseigenschaften zahnfarbener CAD/CAM- Restaurationsmaterialien

selbständig verfasst, mich außer der angegebenen keiner weiteren Hilfsmittel bedient und alle Erkenntnisse, die aus dem Schrifttum ganz oder annähernd übernommen sind, als solche kenntlich gemacht und nach ihrer Herkunft unter Bezeichnung der Fundstelle einzeln nachgewiesen habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass die hier vorgelegte Dissertation nicht in gleicher oder in ähnlicher Form bei einer anderen Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

Landsberg, 10.07.2020

Ort, Datum

Rüdiger Hampe

Unterschrift Doktorandin/Doktorand

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

2 Eigene Arbeiten

- 2.1 Originalarbeit: R. Hampe, N. Lümke, B. Sener, B. Stawarczyk: The effect of artificial aging on Martens hardness and indentation modulus of different dental CAD/CAM restorative materials. J Mech Behav Biomed Mater. 2018;86:191-198 (Impact Factor: 3,485)
- 2.2 Originalarbeit: R. Hampe, B. Theelke, N. Lümke, M. Eichberger, B. Stawarczyk: Fracture toughness analysis of ceramic and resin composite CAD/CAM material. Oper Dent. 2019;44:E190-E201 (Impact Factor: 2,130)
- 2.3 Originalarbeit: R. Hampe, B. Theelke, N. Lümke, B. Stawarczyk: Impact of artificial aging by thermocycling on edge chipping resistance and Martens hardness of different dental CAD-CAM restorative materials J Prosthet Dent 2020; [Epub ahead] (Impact Factor: 2,787)

3 Diskussion

- 3.1 Einfluss von künstlicher Alterung auf die Martenshärte und den Eindringmodul bei verschiedenen dentalen CAD/CAM-Restaurationsmaterialien
- 3.2 Analyse der Bruchzähigkeit und des Alterungsverhaltens nach thermischer Wechselbeanspruchung bei keramischen und kompositbasierten CAD/CAM-Materialien
- 3.3 Einfluss von künstlicher Alterung durch thermische Wechselbelastung auf die Kantenbruchfestigkeit und die Martenshärte von verschiedenen dentalen CAD/CAM-Restaurationsmaterialien

4 Zusammenfassung und Ausblick

5 Literaturverzeichnis

6 Danksagung

1 Einleitung

Die gestiegene Nachfrage der Patienten nach ästhetischen zahnfarbenen Versorgungsmaterialien hat die Entwicklung von indirekten Restaurationsmaterialien und deren Produktionsprozesse vorangetrieben. Auch die Anwendung digitaler Technologien nimmt rapide zu im Bereich der Zahnmedizin.¹ Manuelle Techniken werden zunehmend durch computerunterstützte Prozesse abgelöst.² Die Behandlungsoptionen und die zur Verfügung stehenden Materialien für den computerunterstützten Design- und Herstellungsprozess von Restaurationen haben sich in den letzten Jahren bedeutend weiterentwickelt. Heute werden mehr als 20 verschiedene Materialien unterschiedlicher Werkstoffklassen in Blöcken für die Nutzung mit CAD/CAM (computer aided design/computer aided manufacturing) Systemen angeboten.¹ Generell ist festzustellen, dass die standardisierten und präzisen CAD/CAM Verfahren zu einer Steigerung der Qualität von Restaurationen beigetragen haben.^{1,3} Anwender haben die Möglichkeit, das am besten geeignete Material für die jeweilige klinische Situation aus diesem weiten Angebot zu wählen. Dies ist gleichzeitig mit Herausforderungen verbunden. Zu berücksichtigen sind nicht nur ästhetische Aspekte, sondern die verwendeten Materialien müssen auch von ihren mechanischen Eigenschaften der klinischen Belastung genügen.⁴ Für indirekt hergestellte Restaurationen, so auch im Bereich von CAD/CAM, haben sich seit Jahrzehnten Keramiken als ästhetische, metallfreie und langlebige Lösungen etabliert.^{5,6} Die jüngsten Fortschritte bei der Herstellung von CAD/CAM-Blöcken aus Kompositen haben diese so weit verbessert, dass sie für Einzelzahnrestaurationen mittlerweile eine geeignete Alternative zu Keramiken darstellen.^{1,7,8} Die neueren Materialien zeichnen sich durch geringere Kosten bei der Herstellung aus als Keramiken, weisen vorteilhafte mechanische Eigenschaften auf und können bei Bedarf leicht intraoral repariert werden.⁹ Für die Verarbeitung in CAD/CAM Prozessen ist ebenfalls die gute Fräsbarkeit hervorzuheben.¹

Der Erfolg von Restaurationen ist über die Langlebigkeit derselben definiert. CAD/CAM-Materialien auf Komposit-Basis werden als vielversprechend hinsichtlich ihrer Langlebigkeit angesehen.¹⁰ Nichtsdestotrotz sind viele der erhältlichen CAD/CAM Komposite in ihrer Zusammensetzung den Kompositen sehr ähnlich, die für die direkte Füllungstherapie verwendet werden. Da Letztere nachweislich in der klinischen Anwendung zur Degradation neigen¹¹, stellt sich die Forschungsfrage, ob dies auch bei CAD/CAM-Kompositen der Fall ist. In situ sind Restaurationen unumgänglich und ständig einer feuchten Umgebung sowie dynamischen Temperaturänderungen während des Atmens, Essens und Trinkens ausgesetzt. Deshalb wurde auch bereits der Alterungseinfluss auf verschiedene mechanische Eigenschaften von CAD/CAM-Materialien untersucht.^{4,8,12} Festigkeiten sind die meistgenutzten Eigenschaften bei der Klassifizierung und dem Vergleich von Restaurationsmaterialien, zur Beschreibung von spröden Materialien, zu denen die Keramiken und Komposite zweifelsohne gehören, ist die Bruchzähigkeit – ein Wert aus der Bruchmechanik – jedoch relevanter.¹³ Als Hauptgründe für das Scheitern direkter Kompositrestaurationen wurden Sekundärkaries und Frakturen identifiziert.¹⁴⁻¹⁶ Für dentale Komposite konnte nachgewiesen werden, dass die Faktoren klinische Bruchanfälligkeit und Bruchzähigkeit korrelieren.¹⁷

Aus diesem Grund war es das Ziel vorliegender Doktorarbeit, die Alterungseigenschaften von Kompositen, die Anwendung als dentale CAD/CAM-Restaurationsmaterialien finden, zu untersuchen und diese mit bisherigen keramischen CAD/CAM-Werkstoffen zu vergleichen.

Zu diesem Zweck wurden zusammenfassend in der vorliegenden Arbeit folgende Punkte untersucht:

- Einfluss von künstlicher Alterung auf die Martenshärte und den Eindringmodul bei verschiedenen dentalen CAD/CAM-Restaurationsmaterialien
- Analyse der Bruchzähigkeit und des Alterungsverhaltens nach thermischer Wechselbeanspruchung bei keramischen und kompositbasierten CAD/CAM-Materialien
- Einfluss von künstlicher Alterung durch thermische Wechselbelastung auf die Kantenbruchfestigkeit und die Martenshärte von verschiedenen dentalen CAD/CAM-Restaurationsmaterialien

Eigenanteil bei Publikationen

Zur Beurteilung der Haltbarkeit indirekter Restaurationen war das Ziel der Untersuchungen, die Alterungseigenschaften von CAD/CAM-Kompositen zu bestimmen und zu vergleichen. Dazu wurden drei Untersuchungsreihen vom Promovierenden selbständig aufgesetzt, welche in die präsentierten Publikationen mündeten. Die Auswahl der zu bestimmenden Eigenschaften, die für die Charakterisierung von spröden Materialien geeignet sind, erfolgte durch den Promovierenden unter Berücksichtigung aktueller Literatur. Der Promovierende ist bei allen drei Publikationen Erstautor und war als Corresponding Author für die gesamte Korrespondenz mit den Editoren der englischsprachigen wissenschaftlichen Zeitschriften verantwortlich. Nachfolgend wird der Eigenanteil des Promovierenden für jede Publikation konkret dargestellt.

Eigenanteil Veröffentlichung 1: The effect of artificial aging on Martens hardness and indentation modulus of different dental CAD/CAM restorative materials.

Die Erstellung des experimentellen Designs und die Materialauswahl erfolgten in Abstimmung mit der Betreuerin durch den Promovierenden. In Vorbereitung auf die Untersuchung mussten Parameter für die Bestimmung der Martenshärte getestet und definiert werden, die zu normgerecht gültigen Messergebnissen über die getesteten Werkstoffklassen hinweg führen. Dafür wurden Vorversuche vom Promovierenden geplant, durchgeführt und selbständig ausgewertet. Für die veröffentlichte Untersuchung führte der Promovierende die Präparation der Prüfkörper und die Martenshärtemessungen alleinig durch. Zudem bereitete er die Prüfkörper für die REM- und EDX-Untersuchungen vor. Die statistischen Analysen wurden unter Anleitung der Betreuerin durchgeführt. Der erste Entwurf des gesamten Manuskripts inklusive des Graphical Abstracts und der Diskussion sowie Schlussfolgerungen erstellte der Promovierende selbständig. Schließlich leitete er die weitere Abstimmung zum Manuskript in der Arbeitsgruppe.

Eigenanteil Veröffentlichung 2: Analysis of fracture toughness and the fatigue behavior of ceramics and resin composite-based CAD/CAM materials.

Für die Bestimmung der Bruchzähigkeiten war es erforderlich, eine neue Methode zur Prüfkörperherstellung zu etablieren. Der Promovierende nahm in Zusammenarbeit mit dem Hersteller eine vorhandene Kerbmaschine in Betrieb und optimierte diese im Nachgang, um normkonforme Prüfkörper herstellen zu können. Für eine Säge, die für die Vorkerbungen verwendet wird, konstruierte und baute der Promovierende entsprechende Prüfkörperaufnahmen. Alle erforderlichen Vorversuche wurden vom Promovierenden geplant, durchgeführt und selbständig ausgewertet. Das experimentelle Design und die Materialauswahl für die Untersuchung erstellte der Promovierende in Abstimmung mit der Betreuerin. Die Bruchzähigkeitsmessungen erfolgten in

Zusammenarbeit mit einer Koautorin, die Berechnung der Bruchzähigkeit sowie die dafür notwendigen LSM-Analysen durch den Promovierenden selbst. Die LSM-Messungen führte ein Koautor durch, während der Promovierende die qualitativen Bruchflächenanalysen anfertigte. Die statistische Auswertung der Ergebnisse wurde unter Anleitung der Betreuerin durchgeführt. Den ersten Entwurf des Manuskripts inklusive des Graphical Abstracts, der Diskussion und Schlussfolgerungen verfasste der Promovierende selbständig. Die weitere Abstimmung zum Manuskript in der Arbeitsgruppe wurde vom Promovierenden geleitet.

Eigenanteil Veröffentlichung 3: Impact of artificial aging by thermocycling on edge chipping resistance and Martens hardness of different dental CAD-CAM restorative materials.

Die Idee, das vorhandene Martenshärtegerät für die Bestimmung der Kantenbruchstabilität zu verwenden, entwickelte der Promovierende ausgehend von seinen werkstoffkundlichen Kenntnissen, seiner Erfahrung mit Materialtestungen und nach ausführlicher Literaturrecherche selbst. Er übernahm zudem die komplette Methodenentwicklung. Anschließend wurde das experimentelle Design und die Materialauswahl für die Materialuntersuchung in Abstimmung mit der Betreuerin vom Promovierenden erstellt und durchgeführt. Der Vergleich verschiedener Berechnungsmethoden wurde vom Promovierenden thematisiert und auch in der Veröffentlichung dargestellt. Die experimentelle Durchführung oblag dem Promovierenden. Einzig bei den LSM-Messungen wurde der Promovierende von einem Koautor unterstützt. Die weiteren Analysen auf Basis dieser Messungen sowie die qualitativen Bruchflächenanalysen erfolgten wiederum ausschließlich durch den Promovierenden. Dieser formulierte auch den ersten Entwurf des Manuskripts inklusive des Graphical Abstracts, der Diskussion und Schlussfolgerungen. Die weitere Abstimmung zum Manuskript in der Arbeitsgruppe wurde vom Promovierenden geleitet.

2 Eigene Arbeiten

Im Folgenden werden drei Originalarbeiten in englischer Sprache präsentiert. Es ist jeweils eine Zusammenfassung auf Deutsch vorangestellt.

2.1 Originalarbeit: R. Hampe, N. Lümke, B. Sener, B. Stawarczyk: The effect of artificial aging on Martens hardness and indentation modulus of different dental CAD/CAM restorative materials. J Mech Behav Biomed Mater. 2018;86:191-198 (Impact Factor: 3,485)

Zusammenfassung

Ziel: Bestimmung von Martenshärte Parametern für fünf verschiedene Materialklassen von CAD/CAM-Restaurationsmaterialien nach Wasserlagerung und Thermowechselbelastbeanspruchung.

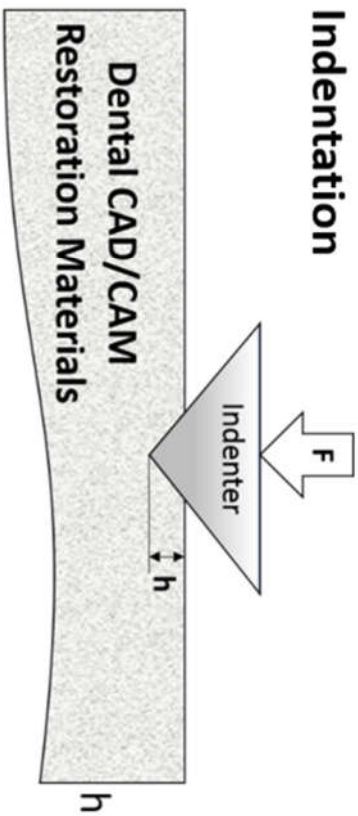
Material und Methode: Lithium-Disilikat Keramik IPS e.max CAD (EX), Silikatkeramik IPS Empress CAD (EC), ein polymerinfiltriertes keramisches Material (Hybridmaterial) VITA Enamic (VE), zwei hochgefüllte Komposite Lava Ultimate (LU) und experimentelles Material (EM), zwei niedrig gefüllte Komposite Katana Avencia (KA) und Ambarino High-Class (AH) sowie extrem niedrig gefüllte/ungefüllte Polymere CAD-Temp (CT), Telio CAD (TC), breCAM.HIPC (BC) wurden getestet. Die Prüfkörper wurden für 30, 60, 90, 120 Tage in Wasser bei 37 °C gelagert und anschließend mit Thermowechselbelast beaufschlagt (30.000 Zyklen, 5 °C/55 °C). Martenshärte (HM) und Eindringmodul (E_{IT}) wurden longitudinal nach jeder Lagerzeit bestimmt. Zur Strukturanalyse wurde jedes Material mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht.

Ergebnisse: Die Gruppe der ungefüllten/extrem niedrig gefüllten Polymere (CT, TC, BC) zeigte gefolgt von den niedrig gefüllten Kompositen (KA, AH) und den hochgefüllten Kompositen (LU, EM) die niedrigsten Werte für HM und E_{IT} ($p < 0.001$). Die höchsten Werte zeigten die Keramiken (EX und EC) gefolgt vom Hybridmaterial (VE) ($p < 0,001$). HM und E_{IT} waren stark beeinflusst von der Dauer der Alterung (HM: $\eta P^2 = 0,108$ und $p < 0,001$; E_{IT} : $\eta P^2 = 0,074$ und $p < 0,001$). Die Strukturanalyse der Komposite offenbarte große Unterschiede der Füllstoffe hinsichtlich Form, Größe und Verteilung.

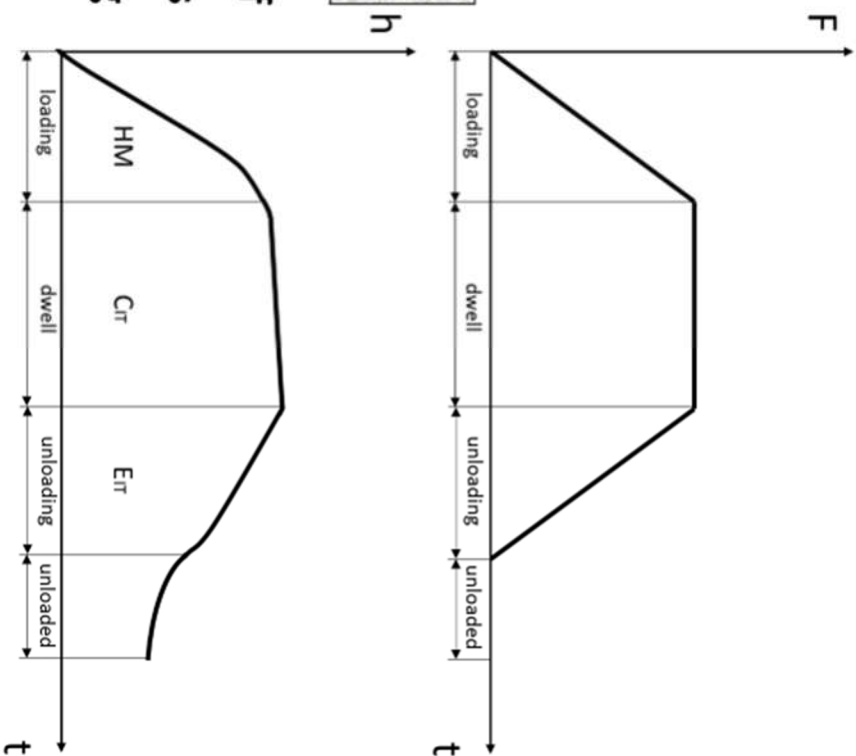
Schlussfolgerungen: Die getesteten CAD/CAM-Materialien zeigten Unterschiede bei der Martenshärte und dem Eindringmodul gemäß der zugehörigen Materialklasse. Keramiken zeigten die höchsten Werte, gefolgt vom Hybridmaterial. Bei den Kompositen stiegen die Martenshärte und der Eindringmodul mit dem Füllstoffanteil. Künstliche Alterung beeinflusste die CAD/CAM-Materialien in unterschiedlichem Maße. Einige der getesteten Materialien sind anfällig für Alterung. Die Werte für Martenshärte und Eindringmodul sanken nach thermischer Wechselbelastung.

Klinische Relevanz: Klinisch sind Restaurationen einer feuchten Umgebung und dynamischen Temperaturfluktuationen durch Atmen, Essen und Trinken ausgesetzt. Der Erfolg von restaurativen Versorgungsmaterialien ist durch deren Haltbarkeit bestimmt. Dentale CAD/CAM-Materialien zeigen sehr verschiedene Werte für Martenshärteparameter. Thermische Wechselbelast offenbarte weitere Unterschiede zwischen den CAD/CAM-Restaurationsmaterialien. Die Langzeitstabilität kann nicht von der dem Material zugehörigen Klasse abgeleitet werden.

Depths Recording Measurement by Instrumented Force Controlled Indentation

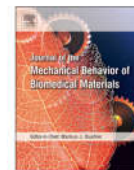


Determination of Martens Hardness Parameters Before and After Artificial Aging





Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the Mechanical Behavior of
Biomedical Materialsjournal homepage: www.elsevier.com/locate/jmbbmThe effect of artificial aging on Martens hardness and indentation modulus
of different dental CAD/CAM restorative materialsRüdiger Hampe^{a,*}, Nina Lümke^a, Beatrice Sener^b, Bogna Stawarczyk^a^a Department of Prosthetic Dentistry, LMU München, Goethestrasse 70, 80336 Munich, Germany^b Clinic of Preventive Dentistry, Periodontology and Cariology, Center of Dental Medicine, University of Zurich, Plattenstr. 11, 8032 Zurich, Switzerland

A B S T R A C T

Objectives: To determine the Martens hardness parameters for five different classes of CAD/CAM restorative materials after storage in water and thermo-cycling.**Materials and methods:** Lithium disilicate ceramic IPS e.max CAD (EX), silicate ceramic IPS Empress CAD (EC), a polymer infiltrated interpenetrating network material (hybrid material) VITA Enamic (VE), two compact filled composites Lava Ultimate (LU), experimental material (EM), two low filled resin composites Katana Avencia (KA), Ambarino High-Class (AH) and ultra-low/unfilled acrylic polymers CAD-Temp (CT), Telio CAD (TC), breCAM.HIPC (BC) were tested. Specimens were stored in water at 37 °C for 30, 60, 90, 120 days and afterwards thermo-cycled (30,000 ×, 5 °C/55 °C). Martens hardness (HM) and indentation modulus (E_{IT}) were longitudinally investigated after each storage time. For structural analysis, each material was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).**Results:** The groups of unfilled polymers/ultra-low filled composite (CT, TC, BC) followed by low (KA, AH) and compact filled resin composites (LU, EM) showed the lowest HM and E_{IT} values ($p < 0.001$). The highest values presented ceramics (EX, EC) followed by hybrid material (VE) ($p < 0.001$). High influence on the Martens hardness parameters was exerted by the aging duration (HM: $\eta_p^2 = 0.108$, $p < 0.001$; E_{IT} : $\eta_p^2 = 0.074$, $p < 0.001$). Structural analyses of resin composites revealed big differences in shape, size and distribution of filler particles.**Conclusions:** The tested CAD/CAM materials showed differences in Martens hardness and indentation modulus pursuant to the material class. Ceramics showed highest values, followed by the hybrid material. For resin composites the Martens hardness and indentation modulus increased with the filler content. Artificial aging affected CAD/CAM materials differently. Some materials tested are prone to aging, the Martens hardness and indentation modulus decreased after thermo-cycling.

1. Introduction

Treatment options and materials used in dentistry progressed remarkably in the last years (Lambert et al., 2017). The application of CAD/CAM (Computer aided design/computer aided manufacturing) technology contributes positively to comfortable and high quality dental services (Miyazaki et al., 2009). Patients are demanding esthetic restorations increasingly (Donovan, 2008). For indirect treatments, all ceramic restorations have been established as an esthetic metal free and long-term solution (Ho and Matinlinna, 2011; Mangani et al., 2015). Resin composite restorations which can be manufactured using CAD/CAM technologies have been introduced as an alternative to glass ceramics (Liebermann et al., 2016). These materials are rated as promising for the successful long-term use for single tooth restorations

(Horvath et al., 2016). However, the similarity in composition of some CAD/CAM resin composites and resin composites used for direct fillings might also raise the question whether these new CAD/CAM materials are also prone to degrade in oral environment as it has been shown for direct restorative materials (Borges et al., 2011). Due to the improved polymerization process compared to in situ curing of direct restorations, the manufacturers claim better and more constant restoration qualities (Mainjot et al., 2016). Regarding wear, current CAD/CAM block materials behave similar or even better for permanent restorations than natural human enamel (Mörmann et al., 2013). Moreover, polymeric CAD/CAM materials are gentler to opposing teeth than ceramics (Stawarczyk et al., 2013; Stawarczyk et al., 2015). Considering the fracture load findings (Stawarczyk et al., 2012), polymeric CAD/CAM materials are also equivalent in performance to glass

* Correspondence to: Department of Prosthodontics, Dental School, Ludwig-Maximilians-University. Munich, Goethestrasse 70, 80336 Munich, Germany.
E-mail address: ruediger.hampe@med.uni-muenchen.de (R. Hampe).

<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.06.028>

Received 13 March 2018; Received in revised form 17 June 2018; Accepted 19 June 2018

Available online 25 June 2018

1751-6161/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Table 1
Summary of materials, abbreviations, compositions, manufacturers, and Lot numbers.

Material group	Brand (LOT)	Manufacturer	Abbreviation	Composition ^a
Ceramics	IPS e.max CAD (M26697)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	EX	70% rod-like fine-grain lithium disilicate crystals ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) with up to 1 μm in length randomly oriented and embedded in glass matrix
	IPS Empress CAD (T15789)		EC	Randomly oriented leucite crystals (KAlSi_2O_6) of 1–5 μm (35–45 v%) embedded in glass matrix
Hybrid	VITA Enamic (43000)	VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany	VE	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: UDMA^b, TEGDMA^b Inorganic part: glass ceramic sintered network (86 wt%/75 v%)
Compact filled composites	Lava Ultimate CAD/CAM Restorative (N525997)	3 M, St. Paul MN, USA	LU	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: UDMA Inorganic part: Silica (20 nm) and zirconia (4–11 nm) fillers and clusters (0.6–10 μm) thereof, filler amount of 79 wt%
	Experimental Material (b.28923)	Ivoclar Vivadent	EM	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: resin composite Inorganic part: 80 wt% nanoparticles, no information about size
Low filled composites	Katana Avencia (115)	Kuraray Noritake Dental, Tokyo, Japan	KA	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: UDMA, TEGDMA Inorganic part: 62 wt% aluminum oxide (20 nm), SiO_2 (40 nm)
	Ambarino High-Class (50712)	Creamed, Marburg, Germany	AH	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: Bis-GMA^b, UDMA, BDMA^b Inorganic part: 70.1 wt% silicate glass fillers (0.2–10 μm, average 0.8 μm)
Unfilled polymers/ultra-low filled composite	VITA CAD-Temp (12430)	VITA Zahnfabrik	CT	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: PMMA^b, pre-polymer spheres Inorganic part: SiO_2 micro particle
	breCAM.HIPC (406700)	breident, Senden, Germany	BC	Organic part: PMMA, UDMA
	Telio CAD (R36500)	Ivoclar Vivadent	TC	Organic part: PMMA

^a according to manufacturer's information.

^b UDMA: urethane dimethacrylate; TEGDMA: triethylenglycol dimethacrylate; Bis-GMA: bisphenol A glycidylmethacrylate; BDMA: butandiol dimethacrylate; SiO_2 : Siliciumdioxide; PMMA: Polymethylmethacrylate.

ceramic materials. In accordance to Ruse and Sadoun (2014), it can be emphasized that the advantages and the disadvantages of the different available CAD/CAM materials should be considered before deciding a patient treatment. The current CAD/CAM resin composites have advantages regarding machinability, intra-oral repair ability and show a sufficient mechanical behavior and esthetics for most indications. Compared to ceramic materials, clinical sustainability is mentioned as disadvantageous (Lambert et al., 2017).

The success of a dental restoration treatment is defined by its longevity. The durability of resin composites can be substantially influenced by the oral environment (Almeida, 2010). When placed in the patient's mouth, restorations are exposed to a wet oral environment which is physiologically characterized by natural saliva. Due to the significant role of moisture in the application of restoration materials, numerous investigations regarding the effects of moisture on mechanical performances of resin composites have been conducted (Liebermann et al., 2016). Polymer networks particularly tend to be strongly influenced by wet oral environment (Munchow et al., 2014). Polymeric materials may alter their mechanical properties due to water uptake or elution of components (Borges et al., 2011). The results have revealed that almost all parameters of mechanical properties, such as flexural strength, hardness, and young's modulus decrease after storage in moist or wet conditions (Morresi et al., 2014; Zhou et al., 2018). Clinically, restorations are generally exposed to dynamic temperature fluctuation during routine breathing, eating and drinking. In general, temperature changes lead to residual stresses in solid materials (Morresi et al., 2014). The sensitivity of different mechanical properties of resin composite restorations to aging have also been investigated (Morresi et al., 2014; Liebermann et al., 2016).

Indentation techniques are an efficient way of testing mechanical properties at the surface that can be straight correlated to the morphology and the deformation behavior of materials (Bhandari et al., 2012). Among other methods to characterize materials, the Martens hardness test method is especially suitable to determine elastic-plastic mechanical properties of dental materials (Shadad et al., 2007; Chicot and Tricoteaux, 2010; ISO, 2002) and to detect surface degradations induced by aging (Bürgin, 2017). The Martens hardness tests can be

distinguished into macro, micro and nano range measurements. In all cases, during the Martens hardness measurement, a Vickers or Berkovich diamond indenter is forced into a specimen's surface. The force is maintained for a certain amount of time. Force and indentation are simultaneously measured. The test can be instrumented force or depth controlled. With the data set generated by this method, several material parameters, e.g. Martens hardness and indentation modulus – a parameter comparable with the Young's modulus, can be determined simultaneously in one measurement (ISO, 2002; Bhandari et al., 2012). The work of indentation which is defined as the area under the loading and unloading curves can also be calculated (Ullner, 2017; Ilie et al., 2005). In contrast to many other methods for material testing, the Martens hardness method can be applied for a wide range of very different materials (Ullner, 2017).

Ideal clinical properties of one material for universal applications could not be expected (Lambert et al., 2017). Among the large range of CAD/CAM materials available for chairside use, practitioners may have difficulties to overview and to choose the best material for the individual indication (Lambert et al., 2017). The aim of the present study is to evaluate the mechanical properties of dental CAD/CAM materials of 5 different material classes (glass-ceramic, hybrid material, compact filled composite, low filled composite, unfilled polymer or ultra-low filled composites) and the influence of aging on these properties. The tested null hypotheses are: all material classes show similar mechanical properties, aging does not influence the mechanical properties of dental CAD/CAM materials.

2. Materials and methods

Lithium disilicate ceramic IPS e.max CAD (EX), silicate ceramics IPS Empress CAD (EC), a polymer infiltrated interpenetrating network material VITA Enamic (VE) categorized as hybrid material, two compact filled composites Lava Ultimate (LU), experimental material (EM), two low filled resin composites Katana Avencia (KA), Ambarino High-Class (AH) and ultra-low/unfilled acrylic polymers CAD-Temp (CT), Telio CAD (TC), breCAM.HIPC (BC) were tested (Table 1).

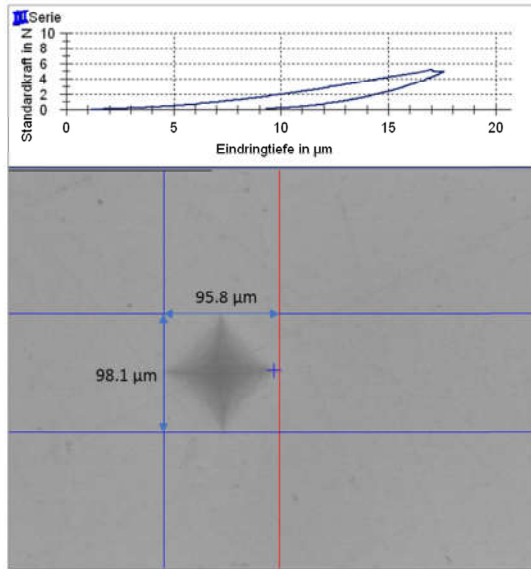


Fig. 1. Load-displacement curve plotted during one Martens hardness measurement of LU with microscopic image of the corresponding indentation below.

2.1. Specimen preparation

Specimens needed for microstructure analysis, element analysis, and mechanical properties analysis ($N = 60$; $n = 6$ per material) were prepared the same way by cutting (Secotom-50; Struers, Ballerup, Denmark) the CAD/CAM blocks into standardized pieces of 1.5 mm thickness under water-cooling. EX specimens required a firing post processing step and were crystallized according to the manufacturer's instructions (Programat EP 5000, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). The crystallization has been conducted under vacuum conditions using a firing tray made of silicon nitride. Starting at stand-by temperature of 403 °C the specimens were heated up. The first firing temperature of 820 °C was reached with a heating rate of 90 °C/min. 820 °C was hold for 10 min before heating up with 30 °C/min to 840 °C. The final temperature of 840 °C was hold for 7 min followed by a long-term cooling. A glaze spray has not been used. All specimens were embedded in acrylic resin (Scandi Quick A and B, ScanDia, Hagen, Germany). Thereafter, all specimens were polished (Tegramin-20; Struers) in 4 steps with a series of silicon carbide papers (SiC) from P500, P1200, P2000 up to P4000 under water-cooling. Specimens were cleaned with distilled water in an ultrasonic bath (Ultrasonic T-14; L&R Manufacturing Co, New Jersey, USA) for 5 min.

2.2. Measurements of Martens hardness

Four specimens of each material were initially measured ($n = 10$ for each material) and then stored in water at 37 °C. After 30, 60, 90, 120 days, the Martens hardness parameters were determined again ($n = 10$ for each material). After 120 days, all specimens were additionally thermo-cycled 30,000 times (5/55 °C, 30 s dwell time) and measured again ($n = 10$ for each material).

Martens hardness parameters were determined using testing machine ZHU 0.2 (Zwick Roell, Ulm, Germany). For the test cycle, a Vickers diamond indenter ($\alpha = 136^\circ$) was mounted. The test procedure was force controlled. All specimen surfaces were loaded with 5 N for 10 s. The minimum penetration depth was always $> 5 \mu\text{m}$. All values presented in this paper are calculated as mean of 10 indentations. For

that, 10 measurements were conducted for each group resulting in overall 600 Martens hardness measurements. Martens hardness indentations were set on different pre-defined lines marked on specimen's surfaces to avoid repeated and invalid measurements in same surface area. The load-displacement curves were monitored. Based on that, the Martens hardness (HM) and the indentation modulus (E_{IT}) were calculated (testX-pert V12.3 Master, Zwick, Ulm, Germany) using the formulas given in the ISO 14577-1 specification. Microscopic analysis of indentation areas has been performed in each single case.

The HM is defined as the ratio of maximum load F_{\max} and the corresponding contact area A at the time of the maximum load. The following equation was used to compute HM:

$$HM = F_{\max} / A_S(h)$$

With F_{\max} in N, $A_S(h)$ in mm^2

H_{IT} and E_{IT} are representations of the resistance against plastic deformation. The indentation modulus E_{IT} is comparable with the Young's modulus (ISO, 2002) and was calculated as follows:

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \left(\frac{2 \sqrt{A_P(h_c)}}{\sqrt{\pi} S} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right)^{-1}$$

With E_i (elastic modulus of indenter) in N/mm^2 , $A_P(h_c)$ (projected contact area under load) in mm^2 , ν_s and ν_i Poisson's ratio with $\nu_s = 0.4$ (Greaves et al., 2011) and $\nu_i = 0.3$, S (contact stiffness evaluated from the force removal curve)

The Martens hardness measurement was performed force-controlled. That allows to determine the creep C_{IT} . By definition, C_{IT} is the change of the indentation depth at constant load in percent and was calculated using:

$$C_{IT} = 100 \frac{h_2 - h_1}{h_1}$$

With h_1 (indentation depth when reaching the test force) in mm and h_2 (indentation depth at the end of holding time of test force) in mm.

Analyzing the load-displacement curves gave further information, e.g. the permanent irreversible deformation work W_{total} (integrated area below loading curve) and the ratio of elastic and plastic shares thereof ($\eta_{IT} = f(W_e/W_{\text{total}})$; ($W_p = 1 - \eta_{IT}$)). Fig. 1 shows an example of a load-displacement curve and the corresponding indentation.

2.3. SEM microstructure and element analysis

For each material, further specimens have been prepared. One for microstructure analysis and one for element analysis. After polishing as described before, EX, EC and VE specimens were etched with hydrofluoric acid (Ultradent Porcelain Etch, 9% buffered hydrofluoric Acid, Ultradent Products, South Jordan UT, USA) for 20 s (EX) or 60 s (EC and VE). Scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed at different magnifications (1kx up to 10kx) using a Zeiss Supra V50 FESEM (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany) equipped with SE (secondary electron) and BSE (back-scattered electron) detectors. For microstructure analysis, specimens were dried and sputtered with gold (Sputter SCD 030, Balzers Union, Balzers, Liechtenstein) to build a layer of approximately 10 nm. Acceleration voltage of 10 kV was used. Working distance was variably set from 18 to 28 mm. For elemental analysis, specimens were sputter coated with a carbon layer of 12 nm (Baltec Med 020, Balzers Union, Liechtenstein). The analysis was performed using energy-dispersive X-ray-detector of the Supra V50 SEM (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany). Acceleration voltage of 20 kV was used. The determined area was $0.2 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$ for each material.

2.4. Statistical analysis

The measured data were analyzed using descriptive statistics such as mean and standard deviation. Normality of data distribution was tested

using the Kolmogorov-Smirnov test. Multifactorial ANOVA followed by the Tukey-HSD post-hoc test was computed to determine the significant differences and impact of parameters on the Martens hardness parameter results. Statistical differences between the tested materials were assessed using the Kruskal-Wallis-H. For pairwise comparison of groups, the Mann-Whitney-U-Test was performed. Results of statistical analyses with p-values smaller than 0.05 were considered as statistically significant (IBM SPSS Statistics v24.0, IBM, Armonk, North Castle, NY, USA).

3. Results

The highest influence on the Martens hardness parameters was exerted by the material (partial eta squared HM: $\eta_p^2 = 0.938$, $p < 0.001$; E_{IT} : $\eta_p^2 = 0.881$, $p < 0.001$), followed by the aging duration (HM: $\eta_p^2 = 0.108$, $p < 0.001$; E_{IT} : $\eta_p^2 = 0.074$, $p < 0.001$). The effect of the binary combinations of the two parameters was also significant (HM: $\eta_p^2 = 0.0064$, $p = 0.005$). Except, no statistical differences were observed for the interaction of both parameters for E_{IT} ($\eta_p^2 = 0.030$, $p = 0.121$).

Detailed values for HM and E_{IT} of each material – initially and after aging – are listed in Table 2. Figs. 2 and 3 represent HM respectively E_{IT} before and after thermo-cycling.

In general, the group of unfilled polymers or ultra-low filled composite (CT, TC, BC) showed the lowest HM and E_{IT} values ($p < 0.001$) and highest C_{IT} values ($p < 0.0001$) followed by low and compact filled resin composites (AH, EM, KA, LU). The lowest C_{IT} values and the highest HM and E_{IT} values are presented by ceramics (EX, EC) followed by hybrid material VE ($p < 0.001$).

Within the ceramics, EX showed significantly higher Martens hardness parameters than EC. EX specimens without artificial aging presented the overall highest HM and E_{IT} values ($p < 0.001$). For EC, thermo-cycled specimens showed significantly lower HM and E_{IT} than specimens after water storage ($p < 0.001$).

For VE, thermo-cycled specimens showed significantly lower HM and E_{IT} than specimens after water storage ($p < 0.001$).

Compact filled resin composites LU and EM showed significantly higher HM than low filled resin composites KA and AH ($p < 0.001$). For E_{IT} , the lowest values were observed for KA, followed by AH ($p < 0.001$). The highest E_{IT} values were measured for EM followed by LU ($p < 0.001$).

Thermo-cycled LU showed significantly lower HM and E_{IT} than after

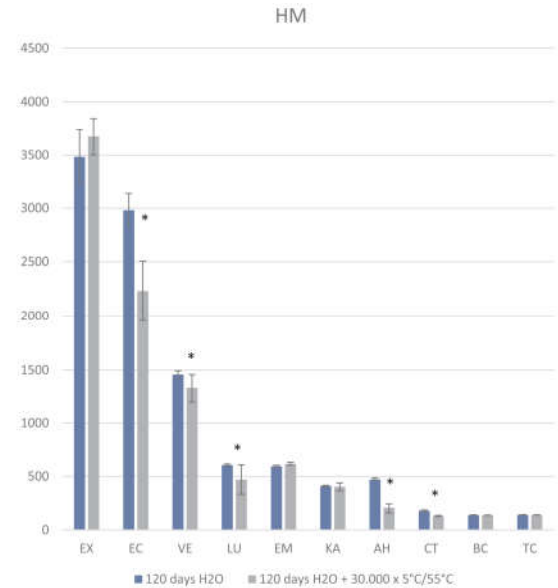


Fig. 2. Martens hardness HM in N/mm² after 120 days water storage at 37 °C and Martens hardness after additional thermo-cycling, asterisk indicates statistically significant differences between groups before and after thermo-cycling.

water storage or without artificial aging ($p < 0.001$).

Among the unfilled polymers or ultra-low filled composite, BC followed by TC showed significantly lower HM than CT ($p < 0.001$). CT presented higher E_{IT} compared to BC and TC ($p < 0.001$).

3.1. SEM structure and element analysis

Analyses have been performed on the additional specimens not subjected to any test protocol. SEM structure analysis revealed: Among ceramics, EC showed more voids and defects which were larger in size than EX (Fig. 3). The hybrid material VE showed a relatively smooth surface with crack flaws and volume defects, filler particles were not apparent. Comparing the SEM images of low and compact filled resin

Table 2

Mean values and standard deviations of Martens hardness and indentation modulus at baseline, after 30, 60, 90, 120 days water storage at 37 °C and after thermo-cycling.

	Aging duration	0 days H ₂ O	30 days H ₂ O	60 days H ₂ O	90 days H ₂ O	120 days H ₂ O	120 days H ₂ O + 30.000 × 5 °C/55 °C
Mean ± SD for HM	EX	3843 ± 242	3331 ± 242	3437 ± 347	2999 ± 339	3484 ± 256	3674 ± 172
	EC	3025 ± 110	3006 ± 141	2920 ± 88	2991 ± 169	2981 ± 153	2232 ± 274
	VE	1555 ± 44	1530 ± 65	1472 ± 47	1472 ± 27	1459 ± 34	1327 ± 132
	LU	674 ± 38	633 ± 15	617 ± 11	596 ± 13.2	603 ± 9.8	470 ± 135
	EM	697 ± 10	617 ± 29	617 ± 11	601 ± 8.6	592 ± 9.7	615 ± 14
	KA	479 ± 19	430 ± 14	413 ± 16	413 ± 12	413 ± 5.2	405 ± 36
	AH	564 ± 20	489 ± 39	497 ± 21	479 ± 15	472 ± 13	203 ± 46
	CT	216 ± 2.7	187 ± 5.6	179 ± 6.2	174 ± 7.1	176 ± 7.5	129 ± 4.5
	BC	151 ± 0.7	138 ± 1.5	135 ± 0.9	133 ± 4.1	137 ± 2.7	136 ± 1.1
	TC	171 ± 2.5	145 ± 5.7	144 ± 2.5	141 ± 1.4	140 ± 1.3	138 ± 1.2
Mean ± SD for E _{IT}	EX	74 ± 3.6	63 ± 6.2	64 ± 8.6	52 ± 9.9	66 ± 6.9	70 ± 2.5
	EC	49 ± 2.1	48 ± 2.9	48 ± 1.1	50 ± 2.3	48 ± 3.4	35 ± 3.7
	VE	30 ± 0.7	30 ± 1.3	29 ± 0.6	29 ± 0.8	29 ± 0.5	25 ± 3.0
	LU	15 ± 0.6	14 ± 0.3	14 ± 0.5	13 ± 0.4	14 ± 0.1	9.3 ± 3.3
	EM	15.9 ± 0.3	15 ± 0.4	15 ± 0.2	14 ± 0.2	14 ± 0.2	15 ± 0.2
	KA	10 ± 0.5	10 ± 0.5	9.2 ± 0.4	9.0 ± 0.6	9.2 ± 0.3	8.5 ± 1.4
	AH	14 ± 0.8	11 ± 2.4	13 ± 0.4	12 ± 0.8	12 ± 0.4	4.1 ± 1.2
	CT	4.4 ± 0.7	3.8 ± 0.9	3.4 ± 0.7	2.9 ± 0.4	3.1 ± 0.8	2.2 ± 0.1
	BC	2.5 ± 0.5	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1	2.1 ± 0.2	2.3 ± 0.3
	TC	3.3 ± 0.6	2.3 ± 0.4	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.3	2.1 ± 0.2	2.3 ± 0.2

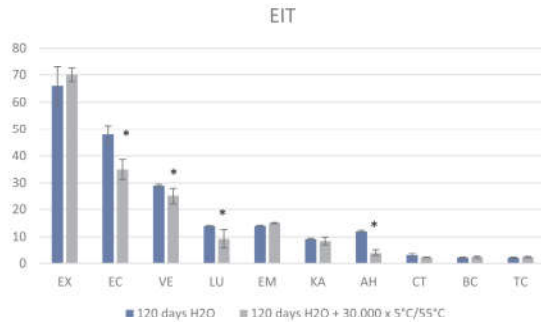


Fig. 3. Indentation modulus E_{IT} in N/mm^2 after 120 days water storage at 37 °C and Indentation modulus after additional thermo-cycling; asterisk indicates statistically significant differences between groups before and after thermo-cycling.

composites revealed big differences in shape, size and distribution of filler particles (Fig. 3). LU and EM showed insular areas with high filler density, i.e. no compact fillers of that size but filler agglomerates, surrounded by areas with lower filler density. EM showed voids in surrounding areas whereas LU did not. Small fillers of KA were not visible at the selected maximum magnification structure analysis but element distribution in the EDX analysis provides evidence of the fillers and their homogeneous distribution within the material. Moreover, KA showed large areas (pre-polymers) of same appearance. For AH, large irregular shaped compact fillers with size of up to approximately 10 μm were detected.

Within the unfilled polymers and ultra-low filled composite, BC and TC showed homogeneous topography without voids or morphological defects while CT showed spherical areas of widely varying extension that were obviously well embedded in matrix material (Figs. 4 and 5).

3.1.1. SEM-EDX analysis

Element quantification is shown for each material in Table 3. Based on the numbers, it can be stated that AH has aluminosilicate glass fillers, KA only aluminum oxide fillers, LU contains no aluminum oxide particles. Element distribution images revealed mostly a uniform distribution of fillers with two exceptions. CT had fine dispersed fillers in surrounding material but not in pre-polymers (Fig. 5). EM consisted of different types of filler particles – fine dispersed silica, silica clusters (agglomerates) and probably barium-aluminum-fluorosilicate.

4. Discussion

4.1. Behavior of CAD/CAM restorative materials

The results of this study revealed that all CAD/CAM restorative materials behave elastic-plastic to a certain extent but show differences in Martens hardness and indentation modulus. The load-displacement curves (Fig. 6) disclose different characteristic for the different material classes regarding maximum indentation depth h_{max} , creep C_{IT} (indentation depth changes at dwell with constant maximum load), elastic reverse deformation work W_e (area below unloading curve). For polymers and polymeric composites with dispersed fillers, it can be concluded that with increased filler content, the creep decreases while the deformation work of indentation decreases with an increasing ratio of the elastic part (η_{IT}). Considering that the area between the loading and unloading curve ($W_p = 1 - \eta_{IT}$) quantifies the permanent damages, it can graphically be determined on load-displacement plots in Fig. 6, that permanent damages decrease within and over the material classes with increasing inorganic fraction of the materials. The root cause for permanent damages is most probably different for the material classes. For unfilled polymers, the dominant mechanism is presumably plastic yielding. With a higher inorganic fraction, the mechanism presumably changes to micro fracturing induced by indentation. The hybrid material (VE) shows higher and the ceramic materials (EX, EC) show highest Martens hardness parameters represented in Fig. 6 by steeper gradients of loading and unloading curves resulting in less indentation work. Ceramics show a low amount of plastic deformation (low η_{IT}). The curve peaks without a plateau indicate virtually no creep under indentation load.

Aging due to long-term storage in water at body temperature and thermo-cycling affect the materials differently. Even within one material group, the materials do not behave the same. It cannot be concluded from the material group whether the material is prone to alter the mechanical properties during aging or not. The null hypotheses that the tested material groups show similar Martens hardness and indentation modulus and that aging does not influence the Martens hardness or indentation modulus of CAD/CAM materials need to be rejected. Sonmez et al. (2018) also reported a detrimental effect of thermo-cycling on mechanical properties especially on materials including an organic phase. In contrast to the results of this study, EC was not negatively affected by thermo-cycling in the study of Sonmez et al. (2018). In contrast to other studies which mostly determined volume related parameters, this study used a method which is sensitive to detect aging induced surface degradations (Bürgin et al., 2017). This might explain the difference in the results. Martens hardness and indentation modulus of EC are negatively affected by thermo-cycling but not by isothermal long-term water storage. An explanation can lay in residual stresses induced by thermal fluctuation at the surface. The

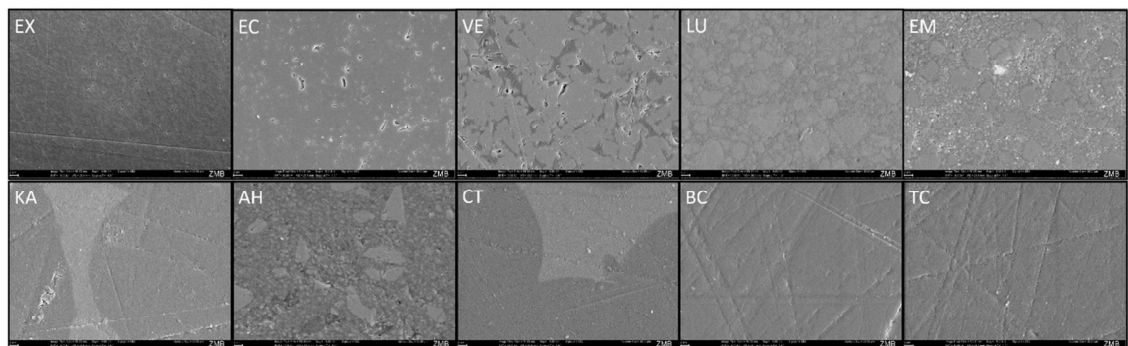


Fig. 4. Back-scattered electron (BSE) images of material surfaces.

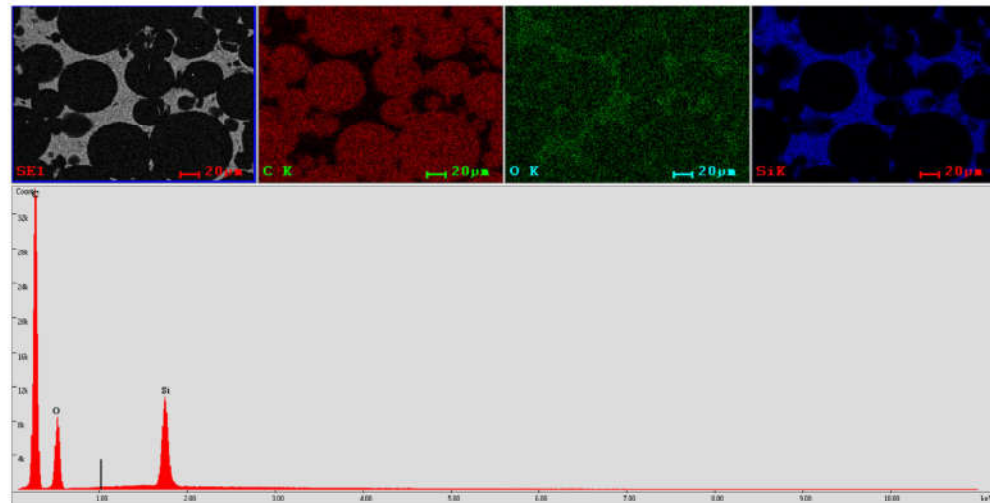


Fig. 5. EDX spectrum and element mapping of CT.

Table 3

Results of element analysis by EDX, element quantification is shown for each material.

Material group	Material	Element in weight %								
		C	O	Al	Si	P	Ba	Na	K	Zr
Ceramics	EX	21	36	2	36	1			3	
	EC	10	37	10	31			3	9	
Hybrid	VE	29	35	8	20			5	3	
	LU	33	34		23					6
Compact filled composites	EM	34	31	3	24	3	5			
	KA	42	27	31						
Low filled composites	AH	42	29	5	23					
	CT	72	22		6					
Unfilled polymers/ultra-low filled composite	BC	76	24							
	TC	76	24							

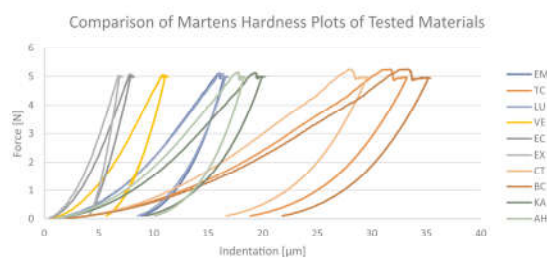


Fig. 6. Typical load-displacement curves of instrumented indentation to assess HM and E_{IT} for materials tested. Materials belonging to one material class are presented in shades of same color (ceramics in grey shades, hybrid in yellow, compact filled composites in blue, low filled composites in green, ultra-low or unfilled in red).

phase composition heterogeneity with different heat conductivity leads to a temperature gradient at and close to the material surface. Resulting microcracks potentially shatter the cohesion and strength of the surface.

The structural analysis confirmed that all resin composites are composed of dispersed fillers in a resin matrix. The differences lay in the size, shape, and kind of fillers. The EDX analysis results for EX, EC, VE, and LU are in good correlation with findings from Sonmez et al. (2018). Element analysis showed that AH has SiO_2 and Al_2O_3 fillers, KA only Al_2O_3 fillers and LU doesn't contain Al_2O_3 . In contrast, VE showed

another microstructure as both – the SEM and element analysis revealed. Disperse fillers could not be detected by SEM or element analysis. According to the manufacturer, it is composed as a polymer infiltrated ceramic network. The hybrid VE differed significantly from the behavior of ceramics and did not show the level of ceramic for tested parameters. VE showed good stability in isotherm water storage but the Martens hardness and indentation modulus were negatively affected by thermo-cycling. It can be speculated that the thermo-cycling induced stress at the network interfaces due to differences in the thermal expansion coefficient. The findings are in accordance to Sen et al. (2015) who also found a decrease of mechanical properties for VE. The Martens hardness and indentation modulus values of EC, LU, AH, and CT were also negatively affected by thermo-cycling. The two materials within the group of compact filled composites (EM and LU) showed very similar initial values and both behaved similar when stored in water but responded differently to thermo-cycling. EM showed stable behavior whereas the Martens hardness and the indentation modulus of LU dropped drastically. One explanation might be the hydrolysis of silane coupling agents due the water in case of LU. It may also be concluded that the kinetic in water uptake is similar above all resin composites. After a first slight drop of Martens hardness and indentation modulus which can be associated with water uptake, longer storage in water did not deteriorate the behavior. Equilibrium stage was reached after 30 days. Liebermann et al. (2016) reported comparable results when they tested long term aging in different storage media.

Within the group of unfilled polymers/ultra-low filled composites, the results revealed that CT with an ultra-low filler content of approximately 6 w% to 8 w% showed significantly higher Martens hardness and indentation modulus with a reduced creep compared to completely unfilled formulations. Another difference of CT compared to BC and TC is the morphology with embedded prepolymer spheres in the surrounding resin matrix. The inorganic fillers are embedded in the surrounding resin matrix solely.

Summarized, resin composite CAD/CAM materials show they do not reach the flexural strength of ceramics. On the other hand, ceramics are brittle materials and one major reason for clinical failures is the fracture of restorations (Donovan, 2008).

4.2. Study setup

Restorative materials are exposed in vivo to a wet oral environment. Therefore, it can be stated that water storage is relevant for simulating

the wet environment in-vitro.

Particularly, polymer networks such as present in CAD/CAM resin composite restoratives tend to be strongly influenced by wet oral environment (Munchow et al., 2014). The mechanical behavior of resin composites is unstable under clinical conditions. Therefore, the initial properties are not the adequate measurement to assess their clinical performance (Lohbauer et al., 2013; Wendler et al., 2018).

Besides artificial saliva, ethanol is another standard storage medium used in aging studies. Storing resin based composites in ethanol results in a more pronounced decrease of mechanical strength (Schmidt and Ilie, 2012; Randolph et al., 2016). Ethanol is a good dimethacrylate solvent (Miranda, 2011) and can soften the matrix (De Moraes, 2014). Ethanol might be suitable for simulating nutrition effects like certain beverages and dental cosmetic products have (Al Badr and Hassan, 2017) but from author's perspective, the clinical relevance of storing dental restorative material for a longer time of period in ethanol is questionable. Long-term water storage is closer to the clinical situation. Furthermore, it was found that water absorption as the main factor for material weakening is independent from the storage media (Liebermann et al., 2016). For resin composite materials, the minimum immersion time should be approximately 30 days as revealed by this study and a former study by Liebermann et al. (2016). Alrobeigy (2017) also detected a decrease in hardness and Young's modulus after 30 days for contemporary resin composites. Bürgin et al. (2017) found out that an immersion time of 16 day was too short for resin composite materials which underlines that minimum immersion time should be not shorter than 30 days.

For a good estimation of the long-term stability of dental restorative materials in the clinical situation, artificial aging tests should include thermo-cycling. Thermo-cycling reflects the clinical situation better than isothermal storage. Thermal-cycling is widely used to simulate aging of dental restorative materials but there is a lack of standardization in the protocols regarding number of cycles, dwell time and temperature (Morresi et al., 2014). Temperatures of 5–55 °C are considered as the closest to the physiological situation (ISO, 1994). The above-mentioned circumstances were taken into consideration for the design of the present study with 5–55 °C as established in ISO standard and 30,000 cycles which might represent 3 years of average in vivo situation (Morresi et al., 2014). Since the study intended to focus on the effect of long term aging under wet storage conditions and the effect of thermo-cycling, additional mechanical loading has not been applied. Combined tests to simulate thermal cycling and mechanical loading at once are typically designed for shorter test cycles. It could be expected that in combined tests detrimental effects of mechanical stress and thermal cycling would be mutually reinforcing, e.g. higher water uptake due to mechanically induced microcracks or increased surfaces due to mechanically induced surface roughening processes, higher water uptake would potentially further weaken the matrix or further hydrolyze the silane coupling agent, or microcracks induced due to applied stress by thermo-cycling might potentially be the origin of further crack propagation when mechanically loaded.

The Martens hardness is an established method to characterize dental restorative materials. The method is sensitive to detect aging induced surface degradations (Bürgin et al., 2017). Ilie et al. (2005) especially stated that resin composites are visco-elastic bodies and hence, E_{IT} represents correct values instead of Young's modulus calculated on basis of stress-deflection diagrams. Since the values of Martens hardness parameters are influenced by set parameters of the test and since these set parameters differ among publications, the results are hardly comparable (Czichos et al., 2011). In the current study, a setup has been found to be universally suitable for all restorative materials tested which covered the entire spectrum of material classes used for chairside CAD/CAM restorations. The indentation depth, as it can be seen in Fig. 5, was at least 5 µm as demanded in the ISO standard. At the same time cracks along the diagonals of the indentation could also not be observed. All groups showed low variances mostly in the range of

3–15% within one measurement series indicating the suitability of the Martens hardness measurement setup for all materials including resin composites with dispersed fillers. Considering all these facts, the method with the parameters used can be assessed as valid to characterize the aging behavior of CAD/CAM restorative materials.

In this study, structure and element analyses have only been conducted on specimens not subjected to any test protocol with the goal to get further information on composition, filler size, shape, and filler distribution helping to interpret the results. Some may argue that structural analysis could have been interesting on samples subjected to thermo-cycling but authors did not expect detectable structural changes.

5. Conclusions

Within the limitations of this in vitro study, it can be concluded that:

- The Martens hardness and indentation modulus of CAD/CAM restorative materials vary widely depending on the material class. Neither the hybrid material nor resin composites reach the high Martens hardness or indentation modulus of ceramics, neither initially nor after different aging.
- Water storage at elevated temperature of 37 °C and thermo-cycling between 5 and 55 °C reveal different effects on materials. For some materials, the Martens hardness and the indentation modulus drop down after thermo-cycling.

Acknowledgements

We are grateful to Ivoclar Vivadent and bredent for the material support.

Conflict of interest

The authors declare no conflicts of interest.

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

References

- Al Badr, R.M., Hassan, H.A., 2017. Effect of immersion in different media on the mechanical properties of dental composite resins. *Int. J. Appl. Dent. Sci.* 3 (1), 81–88.
- Almeida, G., 2010. The effect of mouthrinses on salivary sorption, solubility and surface degradation of a nanofilled and a hybrid resin composite. *Oper. Dent.* 35 (1), 105–111.
- Alrobeigy, N.A., 2017. Mechanical properties of contemporary resin composites determined by nanoindentation. *Tanta Dent. J.* 14, 129–138.
- Bhandari, N.L., Lach, R., Grellmann, W., Adhikari, R., 2012. Depth-dependent indentation microhardness studies of different polymer nanocomposites. *Macromol. Symp.* 315, 44–51.
- Borges, M.A., Matos, I.C., Mendes, L.C., Gomes, A.S., Miranda, M.S., 2011. Degradation of polymeric restorative materials subjected to a high caries challenge. *Dent. Mater.* 27 (3) (244–242).
- Bürgin, S., Rohr, N., Fischer, J., 2017. Assessing degradation of composite resin cements during artificial aging by Martens hardness. *Head Face Med.* 13, 9.
- Chicot, Didier, Tricoteaux, Arnaud, 2010. In: Wunderlich, Wilfried (Ed.), *Mechanical Properties of Ceramic by Indentation: Principle and Applications*, Ceramic Materials. IntechOpen Limited, London, UK (Available from). <<https://www.intechopen.com/books/ceramic-materials/mechanical-properties-of-ceramic-by-indentation>>.
- Czichos, H., Saito, T., Smith, L.E., 2011. *Springer Handbook of Metrology and Testing*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 381.
- De Moraes, P.I., 2014. A comparative effect of mouthwashes with different alcohol concentrations on surface hardness, sorption and solubility of composite resins. *Oral. Health Dent. Manag.* 13 (2), 502–506.
- Donovan, T.E., 2008. Factors essential for successful all-ceramic restorations. *J. Am. Dent. Assoc.* 139 (9 suppl), 14S–18S.
- Greaves, G.N., Greer, A.L., Lakes, R.S., Rouxel, T., 2011. Poisson's ratio and modern materials. *Nat. Mater.* 10, 823–837.
- Ho, G.W., Matinlinna, J.P., 2011. Insights on ceramics as dental materials. Part I: ceramic material types in dentistry. *Silicon* 3, 109–115.
- Horvath, S.D., Spitznagel, F.A., Gierthmühlen, P.C., 2016. Hybridmaterialien – Indikation und Bewährung. *Zahnärztliche Mitt.* 106, 56–62.
- Ilie, N., Kunzelmann, K.H., Hickel, R., 2005. Investigation on material properties of resin composites. *Dtsch. Zahnärztliche Z.* 60 (6), 321–334.

- ISO, 1994. Guidance on testing of adhesion to tooth structure. ISO/TR 11405. Dent. Mater. 1–14.
- ISO, 2002. 14577-1. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and material parameters. Part 1. Test method. Switzerland: International Organization for Standardization, Geneva.
- Lambert, H., Durand, J.-C., Jacquot, B., Fages, M., 2017. Dental biomaterials for chairside CAD/CAM: state of the art. J. Adv. Prosthodont. 9, 486–495.
- Liebermann, A., Wimmer, T., Schmidlin, P.R., Scherer, H., Löffler, P., Roos, M., Stawarczyk, B., 2016. Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. J. Prosthet. Dent. 115, 321–328.
- Lohbauer, U., Belli, R., Ferracane, J.L., 2013. Factors involved in mechanical fatigue degradation of dental resin composites. J. Dent. Res. 92 (7), 584–591.
- Mainjot, A.K., Dupont, N.M., Oudkerk, J.C., Dewael, T.Y., Sadoun, M.J., 2016. From Artinasal to CAD-CAM Blocks: state of the art of indirect composites. J. Dent. Res. 95 (5), 487–495.
- Mangani, F., Marini, S., Barabanti, N., Preti, A., Cerutti, A., 2015. The success of indirect restorations in posterior teeth: a systematic review of literature. Minerva Stomatol. 64 (5), 231–240.
- Miranda, Dd.A., 2011. Effects of mouthwashes on Knoop hardness and surface roughness of dental composites after different immersion times. Braz. Oral. Res. 25 (2), 168–173.
- Miyazaki, T., Hotta, Y., Kunii, J., Kuriyama, S., Tamaki, Y., 2009. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from years of experience. Dent. Mater. J. 28 (1), 44–56.
- Mörmann, W.H., Stawarczyk, B., Ender, A., Sener, B., Attin, T., Mehl, A., 2013. Wear characteristics of current aesthetic dental restorative CAD/CAM materials: two-body wear, gloss retention, roughness and Martens hardness. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 20, 113–125.
- Morresi, A.L., D'Amarino, M., Capogreco, M., Gatto, R., Marzo, G., D'Arcangelo, C., Monaco, A., 2014. Thermal cycling for restorative materials: does a standardized protocol exist in laboratory testing? A literature review. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 29, 295–308.
- Munchow, E.A., Ferreira, A.C., Machado, R.M., Ramos, T.S., Rodrigues-Junior, S.A., Zanichi, C.H., 2014. Effect of acidic solutions on the surface degradation of a microhybrid composite resin. Braz. Dent. J. 25, 321–326.
- Randolph, L.D., Palin, W.M., Leloup, G., Leprince, J.G., 2016. Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. Dent. Mater. 32, 1586–1599.
- Ruse, N.D., Sadoun, M.J., 2014. Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. J. Dent. Res. 93 (12), 1232–1234.
- Schmidt, C., Ilie, N., 2012. The mechanical stability of nano-hybrid composites with new methacrylate monomers for matrix composition. Dent. Mater. 28, 152–159.
- Sen, D., Sonmez Ceren, N., Turp, V., 2015. Microstructural characterization and mechanical evaluation of five different CAD/CAM materials. Dent. Mater. 31, e2.
- Shadad, S.A., McCabe, J.F., Bull, S., Rusby, S., Wassell, R.W., 2007. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. Dent. Mater. 23, 1079–1085.
- Sonmez, N., Gultekin, P., Turp, V., Akgungor, G., Sen, D., Mijiritsky, E., 2018. Evaluation of five CAD/CAM materials by microstructural characterization and mechanical tests: a comparative in vitro study. Biomed. Cent. Oral. Health 18, 5.
- Stawarczyk, B., Ender, A., Trottmann, A., Özcan, M., Fischer, J., Hämmerle, C.H., 2012. Load-bearing capacity of CAD/CAM milled polymeric three-unit fixed dental prostheses: effect of aging regimens. Clin. Oral. Investig. 16, 1669–1677.
- Stawarczyk, B., Özcan, M., Trottmann, A., Schmutz, F., Roos, M., Hämmerle, C., 2013. Two-body wear rate of CAD/CAM resin blocks and their enamel antagonists. J. Prosthet. Dent. 109, 325–332.
- Stawarczyk, B., Liebermann, A., Eichberger, M., Güth, J.F., 2015. Evaluation of mechanical and optical behavior of current esthetic dental restorative CAD/CAM composites. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 55, 1–11.
- Ullner C. 2017. Die Reihe DIN EN ISO 14577 – Erste weltweit akzeptierte Normen für die instrumentierte Eindringprüfung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Source: https://www.tib.eu/en/search/id/tema%3AATEMA20050204849/Die-Reihe-DIN-EN-ISO-14577-Erste-weltweit-akzeptierte/?Tx_tibsearch_search%5Bsearchspace%5D=tm, 02/12/17.
- Wendler, M., Belli, R., Valladares, D., Petschelt, A., Lohbauer, U., 2018. Chairside CAD/CAM materials. Part 3: cyclic fatigue parameters and lifetime predictions. Dent. Mater. 34 (6), 910–921.
- Zhou, X., Wang, S., Peng, X., Hu, Y., Ren, B., Li, M., Hao, L., Feng, M., Cheng, L., Zhou, X., 2018. Effects of water and microbial-based aging on the performance of three dental restorative materials. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 80, 42–50.

**2.2 Originalarbeit: R. Hampe, B. Theelke, N. Lümke, M. Eichberger, B. Stawarczyk:
Fracture toughness analysis of ceramic and resin composite CAD/CAM material. Oper Dent
2019;44:E190-E201 (Impact Factor: 2,130)**

Zusammenfassung

Ziel: Das Untersuchen und Vergleichen der Bruchzähigkeit verschiedener dentaler CAD/CAM-Materialien unterschiedlicher Klassen (Glaskeramik, Hybride, Komposite) sowie der Einfluss der Alterung auf diese Eigenschaft.

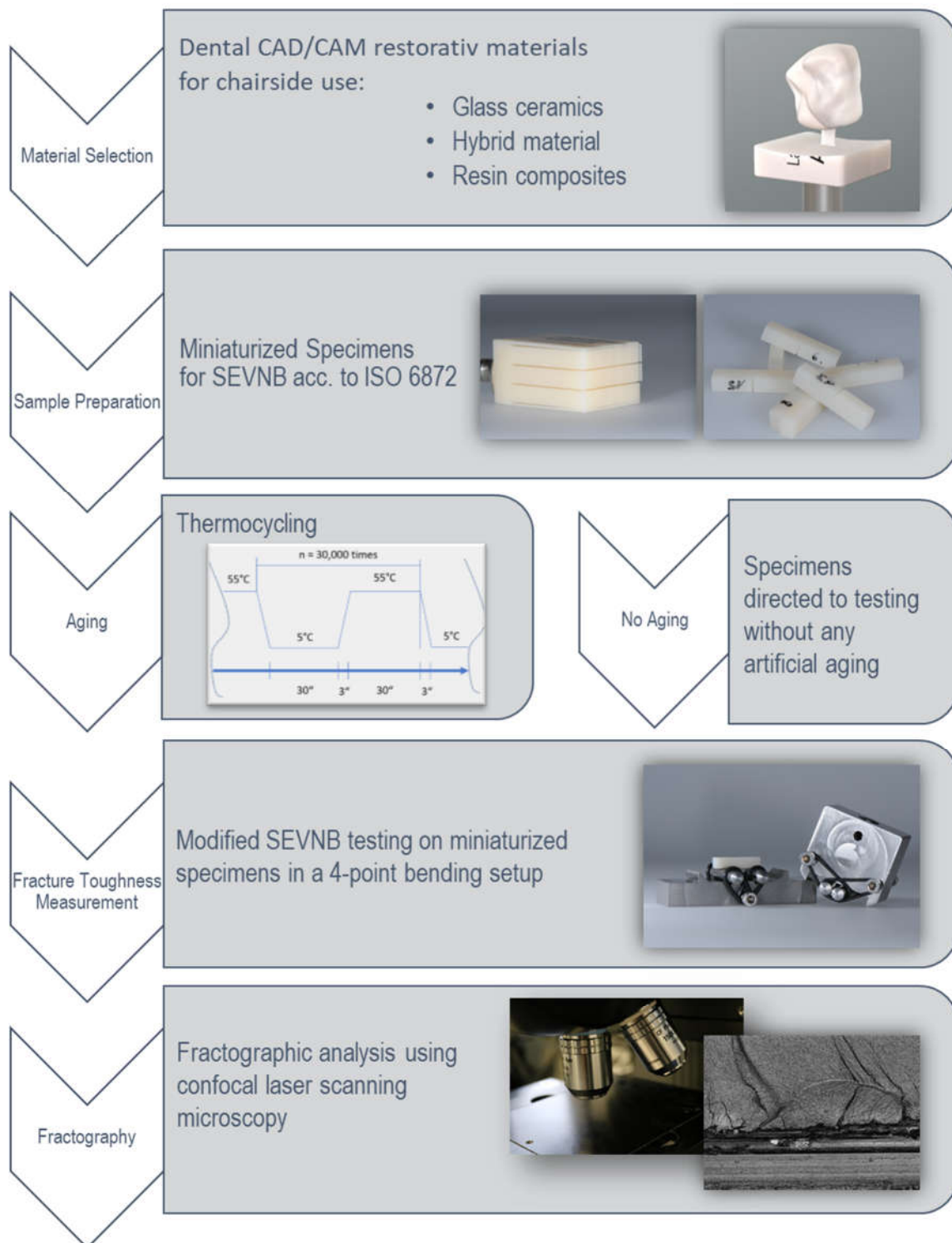
Material und Methode: Die Bruchzähigkeit K_{Ic} von neun CAD/CAM-Restaurationsmaterialien (Ambarino High-Class, Brilliant Crios, Cerasmart, exp. CAD/CAM Komposit, Katana Avencia, Lava Ultimate, VITA Enamic, IPS Empress CAD, IPS e.max CAD) wurde mittels SEVNB Methode im 4-Punkt Biegeaufbau ermittelt. Von jedem Material wurden 20 Biegeprüfkörper mit einer Dimension von 4 x 3 mm im Querschnitt und einer Länge von mindestens 12 mm aus CAD/CAM-Fräsblöcken herausgetrennt. Der Kerbprozess war zweistufig mit einer Vorkerbung und einem nachfolgenden Polieren einer v-förmigen Kerbe am Grund mithilfe einer Rasierklinge. Die Kerbtiefe lag final zwischen 0,8 mm und 1,2 mm. Eine Hälfte der Prüfkörper wurde für die initiale Messung der Bruchzähigkeit verwendet, die andere Hälfte wurde vor der Messung für 30.000 Zyklen thermisch wechselbelastet (5-55 °C/30 s Verweildauer). Die Bruchflächen wurden mithilfe von Laser Scanning-Mikroskopie fraktographisch analysiert.

Ergebnisse: Ausnahmslos alle Prüfkörper sind in zwei Fragmente gebrochen, die Bruchflächen zeigten die typische Bruchverlaufskurve auf der Druckseite sowie typische Fehlermuster für spröde Materialien. Vergleicht man die initialen K_{Ic} Werte, zeigt die Lithium-Disilikat-Keramik IPS e.max CAD die signifikant höchsten und die leuzitverstärkte Glaskeramik IPS Empress CAD die signifikant niedrigsten Werte ($p < 0,001$). Alle getesteten CAD/CAM-Materialien mit polymerem Anteil bewegten sich auf demselben K_{Ic} Niveau ($p > 0,999-0,060$). Nach thermischer Wechselbelastung wurden für IPS e.max CAD die höchsten Werte ermittelt, gefolgt vom Komposit Ambarino High-Class ($p < 0,001-0,006$) und dem Hybrid Material VITA Enamic ($p < 0,001-0,016$) während die signifikant niedrigsten Werte für die Kompositmaterialien Cerasmart, Lava Ultimate ($p < 0,001-0,006$) und Katana Avencia ($p < 0,001-0,009$) gemessen wurden. Die Rauigkeit der Bruchflächen variierte abhängig von der Mikrostruktur des jeweiligen Materials. Die Bruchflächen der keramischen Materialien waren am glattesten. Die Bruchfläche von VITA Enamic offenbarte mikrostrukturelle Inhomogenitäten und Mikrorisse. Auf mikrostruktureller Ebene wurde bei den polymeren Kompositen ein Bruchverlauf durch die Matrix oder entlang der Grenzfläche von Matrix und Füllstoff beobachtet.

Schlussfolgerungen: Die getesteten Materialien zeigten Unterschiede in der Bruchzähigkeit. Die Bruchzähigkeiten waren typisch für die Klassen, denen die Materialien zugehörig sind. Mit einer Ausnahme (Ambarino High-Class) wurde durch die thermische Wechselbelastung die Bruchzähigkeit der Materialien mit einem polymeren Anteil negativ beeinflusst, wohingegen die leuzitverstärkte Glaskeramik und die Lithium-Disilikat-Glaskeramik vor und nach Alterung gleichbleibende Bruchzähigkeiten aufwiesen.

Klinische Relevanz: Da das Frakturieren einer der Hauptversagensgründe von Restaurationen ist, ist die Widerstandsfähigkeit eines Materials gegen eine Rissausbreitung essentiell für den klinischen Erfolg von dentalen Restaurationen. Um die Leistungsfähigkeit eines Materials diesbezüglich vorherzusagen, ist die Ermittlung der Bruchzähigkeit als intrinsische Materialeigenschaft relevant.

Graphische Zusammenfassung



Fracture Toughness Analysis of Ceramic and Resin Composite CAD/CAM Material

R Hampe • B Theelke • N Lümke • M Eichberger • B Stawarczyk

Clinical Relevance

Since breakage is one common reason for restoration failure, the ability to withstand fracture is crucial for the clinical success of dental restorative materials.

SUMMARY

Objectives: To evaluate and compare the fracture toughness of dental CAD/CAM materials of different material classes intended for in-office milling (glass ceramics, hybrid, resin composites) and the influence of aging on this property.

Methods and Materials: The fracture toughness (critical intensity factor, K_{Ic}) values of 9 CAD/CAM restorative materials (Ambarino High-Class, Brilliant Crios, Cerasmart, exp. CAD/CAM composite, Katana Avencia, Lava

Ultimate, VITA Enamic, IPS Empress CAD, and IPS e.max CAD) were determined using the SEVNB method in a four-point bending setup. Twenty bending bars of each material with a 4×3 cross and a minimum length of 12 mm were cut out of CAD/CAM milling blocks. Notching was done starting with a pre-cut and consecutive polishing and v-shaping with a razor blade, resulting in a final depth of v-shaped notches of between 0.8 and 1.2 mm. Half of the specimens were selected for initial fracture toughness measurements. The others were thermocycled in distilled water for $30,000 \times (5/55^\circ\text{C}; 30\text{-second dwell time})$ before testing. Specimen fracture surfaces were analyzed using confocal laser scanning microscopy.

Results: All specimens for each material fractured into two fragments and showed the typical compression curl and brittle failure markings. Comparing initial K_{Ic} values, lithium disilicate ceramic IPS e.max CAD showed significantly the highest and leucite-reinforced ceramic IPS Empress CAD significantly the lowest K_{Ic} values ($p < 0.001$). All tested CAD/CAM materials with a resin component ranged in the same K_{Ic} value group ($p > 0.999-0.060$). After thermal cycling, the highest K_{Ic} values were measured for lithium disilicate ceramic

*Rüdiger Hampe, Dipl-Ing (FH), MSc, Department of Prosthetic Dentistry, University Hospital, LMU Munich, Munich, Germany

Björn Theelke, Dipl-Ing (FH), School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham, UK

Nina Lümke, MSc, Department of Prosthetic Dentistry, University Hospital, LMU Munich, Munich, Germany

Marlis Eichberger, CDT, Department of Prosthodontics, Dental School Ludwig-Maximilians-University, Munich, Germany

Bogna Stawarczyk, PhD, Dr Dipl-Ing (FH), MSc, Department of Prosthetic Dentistry, University Hospital, LMU Munich, Munich, Germany

*Corresponding author: Goethestraße 70, Munich, 80336, Germany; e-mail: ruediger.hampe@med.uni-muenchen.de

DOI: <http://doi.org/10.2341/18-161-L>

IPS e.max CAD, followed by resin composite materials Ambarino High-Class ($p < 0.001-0.006$) and hybrid material VITA Enamic ($p < 0.001-0.016$), while the significantly lowest values were reflected for the resin composite materials Cerasmart, LAVA Ultimate ($p < 0.001-0.006$), and Katana Avencia ($p < 0.001-0.009$). The roughness of the fracture surfaces varied depending on the microstructure of the respective material. The ceramic surfaces showed the smoothest surfaces. The fracture surface of VITA Enamic revealed microstructural inhomogeneities and microcracks. For CAD/CAM resin composite materials, crack paths through the matrix and interfaces of matrix and fillers could be observed at the microstructure level.

Conclusions: The materials tested show differences in fracture toughness typical for the class they belong to. With one exception (Ambarino High-Class), thermocycling affected the fracture toughness of materials with a resin component negatively, whereas the leucite and lithium disilicate ceramic showed stability.

INTRODUCTION

Recent technological improvements of CAD/CAM systems with the addition of intraoral camera systems, sophisticated design software, advanced biomaterials, and digital models have led to a significant impact in the area of prosthodontics and restorative dentistry.¹ Traditional processes of restoration fabrication are rated as time consuming, technique sensitive, variable, and unpredictable. CAD/CAM processing with higher standardization offers a good alternative to overcome these issues.²⁻⁴ State-of-the-art restorations can be fabricated using subtractive or additive methods in the dental laboratory or even in the dental office.¹

In the past, ceramic materials have been used for esthetic restorations manufactured in a manual or CAD/CAM workflow.⁵ More recently, resin composites and hybrid materials have been established as an alternative.^{3,6} The diversity of restorative materials available for CAD/CAM systems has increased.⁷ The polymer-based materials show lower hardness than do ceramic materials, and they can be milled more quickly with less edge chipping and with less wear of milling tools,^{8,9} but as a result of the high filler content they behave as brittle materials with linear fracture behavior.¹⁰

In situ restorations are exposed to temperature fluctuation due to breathing, eating, or drinking. In general, temperature changes lead to residual stresses in solid materials. Mechanical properties of materials can be negatively affected and can cause fatigue of the materials.^{11,12} Dental resin composite for direct or indirect restorations has shown similar fatigue behavior.¹³ In addition, fracture toughness might change as a result of these dynamic temperature changes and other effects of solvents present in the oral environment.¹⁴ In general, polymer networks, such as those present in CAD/CAM resin composite restoratives particularly, tend to be strongly influenced by the wet oral environment.¹⁵ The mechanical behavior of resin composites is unstable under clinical conditions. Therefore, the initial properties do not offer an adequate measurement with which to assess their clinical performance.¹⁶

Catastrophic breakage by cracking of dental restorations made of brittle materials like resin composite or ceramic is a frequent type of failure.¹⁷⁻¹⁹ Brittle materials show high values for strength, hardness, and Young's modulus, but nevertheless, materials can clinically break at low applied loads. The different failure mechanism of cracking (rather than yielding) shows the need to determine another property with which to characterize the mechanical behavior.²⁰ Brittle materials are specifically sensitive to defects, which is the reason that they break at lower loads than expected from their strength values. Bearing in mind that void-free objects are practically nonexistent, fracture toughness can be seen as a more relevant property than strength for brittle materials.^{21,22} By definition, fracture toughness describes the resistance of a material against the propagation of a preexisting crack.²⁰ With fracture mechanics methods, the stress distribution in objects with cracks or defects is studied.²³ In contrast to strength values, a significant correlation of clinical fracture and fracture toughness was found for composite resins.²⁴

As CAD/CAM resin composite or ceramic restorative materials are brittle by nature they behave in the low-stress regime in an approximately linear elastic manner.^{17,25} By introducing a pre-crack or notch, the failure mode "break by cracking" can be induced.²⁰ Generally, numerous laboratory test methods exist to determine the fracture toughness.^{23,26,27} Out of them, the SEVNB method is considered relatively simple compared to other methods with regard to sample preparation.²⁸ CAD/CAM blocks are limited in size, and bend bars

Table 1: Summary of Selected CAD/CAM Materials Available as Chairside Blocks, Abbreviations, Compositions, Manufacturers, and Lot Numbers

Brand (Lot No.)	Manufacturer	Material Class	Composition ^a
Ambarino High-Class (50712)	Creamed, Marburg, Germany	Resin composite	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: Bis-GMA, UDMA, BDMA Inorganic part: 70.1% silicate glass fillers with size of 2-10 μm; average 0.8 μm
Brilliant Crios (H16204)	Coltène/Whaledent, Altstätten, Switzerland	Resin composite	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: cross-linked methacrylates Inorganic part: overall 70.7 wt%, barium glass with particle size <1 μm and amorphous silica SiO_2 with particle size <20 nm
Cerasmart (1407231)	GC, Tokyo, Japan	Resin composite	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: UDMA, DMA, Bis-MEPP Inorganic part: 71 wt% barium glass (300 nm), SiO_2 (20 nm)
exp. CAD/CAM composite (b.28923)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Resin composite	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: resin composite Inorganic part: 80 wt% nanoparticles
Katana Avencia (115)	Kuraray Noritake Dental, Tokyo, Japan	Resin composite	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: UDMA, TEGDMA Inorganic part: 62 wt% aluminum oxide (20 nm), SiO_2 (40 nm)
Lava Ultimate CAD/CAM Restorative (N525997)	3M, St Paul, MN, USA	Resin composite	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, UDMA Inorganic part: Silica (20 nm) and zirconia (4-11 nm) fillers and clusters (0.6-10 μm) thereof, filler amount of 79 wt%
VITA Enamic (43000)	VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany	Hybrid	<ul style="list-style-type: none"> Organic part: UDMA, TEGDMA Inorganic part: glass ceramic (SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, B_2O_3, ZrO_2, CaO) sintered network (86 wt%)
IPS Empress CAD (T15789)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Leucite-reinforced glass ceramic	Leucite crystals from 1 to 5 μm embedded in glass matrix; crystal phase: 35-45 vol%
IPS e.max CAD (M26697)		Lithium disilicate glass ceramic	Lithium disilicate crystals ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) embedded in glass matrix; crystal phase: 70 wt%,

Abbreviations: Al_2O_3 , aluminum oxide; B_2O_3 , boron trioxide; BDMA, butanediol dimethacrylate; Bis-EMA, ethoxylated bisphenol-A dimethacrylate; Bis-GMA, bisphenol A glycidylmethacrylate; Bis-MEPP, Bismethacryloxyethoxydiphenylpropane; CaO , calcium oxide; DMA, dimethacrylate; K_2O , potassium oxide; Na_2O , sodium oxide; SiO_2 , silicon dioxide; TEGDMA, triethyleneglycol dimethacrylate; UDMA, urethane dimethacrylate; ZrO_2 , zirconium dioxide.

^a According to the manufacturer's information.

for testing need to be modified in their dimensions. Here, the SEVNB method is universally applicable, since calculations for K_{Ic} (critical intensity factor) can be adapted accordingly.^{8,23,29} The four-point bending approach is the best discriminating method to use when determining fracture toughness of resin composites with different microstructures.³⁰

A retrospective analysis of specimen fracture surfaces helps to investigate the crack propagation process by recognizing typical patterns.^{10,23} The aim of the present study was to evaluate and compare the fracture toughness of dental CAD/CAM materials of different material classes intended for in-office milling (glass ceramics, hybrid, resin composites) and the influence of aging on this property. The tested null hypotheses were the following: 1) All materials show comparable K_{Ic} values, and 2) Aging does not influence the fracture toughness of the tested CAD/CAM materials.

METHODS AND MATERIALS

Fracture toughness K_{Ic} values of nine CAD/CAM restorative materials (Ambarino High-Class, Brill-

iant Crios, Cerasmart, exp. CAD/CAM composite, Katana Avencia, Lava Ultimate, VITA Enamic, IPS Empress CAD, and IPS e.max CAD) were determined using the SEVNB method (Table 1). For testing fracture toughness via the SEVNB method, bending bars of 4×3 cross-sectional dimension and of a minimum length of 12 mm were cut out of CAD/CAM milling blocks under water cooling with a precision cutting machine (Secotom-50, Struers, Ballerup, Denmark) at 2200 rpm and a feed rate of 0.08 mm/s. IPS e.max CAD specimens required a firing postprocessing step and were crystallized at 840°C according to the manufacturer's instructions (Programat EP 5000, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Crystallization was completed before notch preparation. To create the notch, up to seven specimens of a material were positioned side by side on a specifically designed and customized flat holder. The holder fitted into a precision cutting machine to create the pre-cut and in a razor blade notching machine (SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Germany) for final polishing and v-shaping of the ground notch. As lubricant and abrasive medium, a diamond suspension (DiaPro

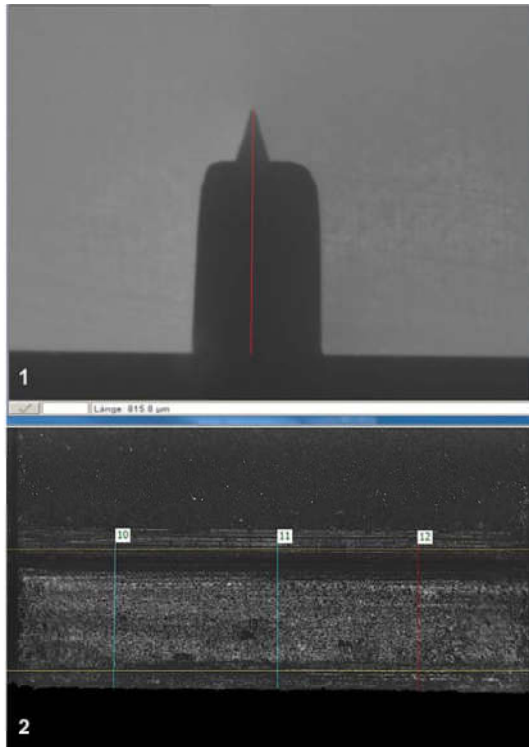


Figure 1. Pre-test depth estimation of specimen (CS) with prepared v-shaped notch.

Figure 2. Determination of notch depth at three locations post testing in order to calculate fracture toughness.

Allegro and DiaPro Dac3; Struers) was used. In accordance with the ISO standard,²⁸ the final depth of the v-shaped notches was between 0.8 and 1.2 mm. Notch depth was checked (Figure 1) using the microscope of the Martens hardness device with the line measurement function (ZHU 0.2, Zwick Roell, Ulm, Germany).

Twenty specimens with dimensions valid to allow calculations for fracture toughness, as described in ISO 6872, were needed for each material.²⁸ For safety's sake, more than 20 samples were prepared per material. The 20 specimens needed for the study were arbitrarily selected and randomly distributed to the groups. Half of them were assigned to the thermocycling group (n=10). The others were used for initial fracture toughness measurements (n=10). After preparation of notches, specimens were cleaned with distilled water in an ultrasonic bath (Ultrasonic T-14; L&R Manufac-

turing Co, Kearny, NJ, USA) for five minutes, and all were stored under standard climate conditions (23°C/50% humidity) until testing. For aging, specimens underwent a thermocycling regime of 30,000 cycles in a 5/55°C distilled water bath using Thermocycler THE 1100 (SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Germany). All specimens were stored in the same basket. The transition time was set at three seconds and the dwell time at 30 seconds.

Fracture toughness was analyzed according to ISO standard ISO 6872.²⁸ K_{Ic} was determined in four-point bending with a crosshead speed of 0.5 mm/min in a universal testing machine (1445 Zwick/Roell, Zwick).

To calculate the mean depth of each notch, the depth was measured post testing at three points on laser scanning microscope images of fracture surfaces after K_{Ic} testing using the line measurement tool of the image analysis software (VK Analysis module 3.3.0.0; Keyence, Osaka, Japan; see Figure 2). The images were obtained using a microscope (VK-X200; Keyence).

Specimen fracture surfaces were analyzed using confocal laser scanning microscopy. For each specimen tested, one image of the fracture surface was obtained using a microscope (VK-X200; Keyence) with a 20× objective lens, resulting in a 400× digital magnification. In some cases, additional scans with a 50× objective lens, resulting in a 1000× digital magnification, were obtained to assess details of interest on the fracture surfaces. All scans were processed with dedicated image analysis software (VK Analysis module 3.3.0.0; Keyence). The laser scanning microscopy conducted uses a violet laser with a 408 nm wavelength. All scans were done in the high-precision measurement mode. Laser intensity was adapted accordingly to gain optimum quality of scans.

Fracture toughness expressed as critical stress intensity factor (K_{Ic}) was calculated for each single specimen tested with the formula given in the ISO standard.²⁸

$$K_{Ic} = \frac{F}{b\sqrt{\omega}} \times \frac{S_1 - S_2}{\omega} \times \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{1.5}} \Upsilon$$

With F (fracture load) in Newtons, b (the bar specimen's width), ω (the bar specimen's height), S (the roller span; 1 = outer and 2 = inner), a (notch depth) in millimeters, α (ratio of notch depth a and specimen's height ω), Υ (geometric shape factor),

Table 2: Descriptive Statistics of Fracture Toughness K_{Ic}

Material	Aging	Mean (SD)	95% CI	Min/Median/Max
Ambarino High-Class	Initial	1.43 (0.27)	(1.2;1.7)	1.18/1.38/2.13
	Thermocycling	1.22 (0.33)	(1.0;1.5)	0.93/1.11/2.16
Brilliant Crios	Initial	1.41 (0.14)	(1.3;1.5)	1.25/1.40/1.64
	Thermocycling	1.00 (0.13)	(0.9;1.1)	0.82/1.05/1.15
Cerasmart	Initial	1.22 (0.20)	(1.1;1.4)	0.95/1.21/1.65
	Thermocycling	0.71 (0.07)	(0.6;0.8)	0.59/0.70/0.81
Exp. CAD/CAM composite	Initial	1.37 (0.17)	(1.2;1.5)	1.06/1.33/1.71
	Thermocycling	1.00 (0.17)	(0.8;1.1)	0.77/0.96/1.28
Katana Avencia	Initial	1.47 (0.28)	(1.2;1.7)	1.14/1.45/2.03
	Thermocycling	0.81 (0.16)	(0.7;1.0)	0.61/0.78/1.16
LAVA Ultimate	Initial	1.29 (0.15)	(1.1;1.4)	1.08/1.25/1.62
	Thermocycling	0.74 (0.47)	(0.3;1.2)	0.11/0.69/1.34
VITA Enamic	Initial	1.24 (0.18)	(1.1;1.4)	0.91/1.21/1.57
	Thermocycling	1.09 (0.10)	(1.0;1.2)	0.93/1.09/1.33
IPS Empress CAD	Initial	0.84 (0.48)	(0.5;1.2)	0.13/1.07/1.32
	Thermocycling	1.01 (0.14)	(0.9;1.1)	0.59/1.04/1.16
IPS e.max CAD	Initial	2.15 (0.24)	(2.0;2.3)	1.72/2.21/2.52
	Thermocycling	2.18 (0.22)	(2.0;2.4)	1.69/2.25/2.46

Abbreviations: CI, confidence interval; Max, maximum; Min, minimum; SD, standard deviation.

which was calculated as follows and in accordance with ISO standard as well.

$$\gamma = 1.9887 - 1.326\alpha - \frac{(3.49 - 0.68\alpha + 1.35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)^2}$$

Kolmogorov-Smirnov test was used for testing the normal distribution. Univariate analyze of variance with partial eta squared (η_p^2), Kruskal-Wallis, and Mann-Whitney *U*-test were used to evaluate the data and determine the significant differences between the groups (SPSS Inc, Chicago, IL, USA; $\alpha=0.05$).

RESULTS

The initial mean values of K_{Ic} and mean values of K_{Ic} after thermocycling—with their corresponding confidence intervals as well as the minimum, median, and maximum values before and after thermocycling—are summarized in Table 2. For better comparison between materials and the respective effect of thermocycling, the mean values before and after thermocycling are presented side by side in Figure 3.

The Kolmogorov-Smirnov test indicated a higher rate of violation of the normality assumption for K_{Ic} values (11%), which might be attributed to single statistical outliers. Therefore, the “no assumption of normal distribution” was used for all further statistical tests. The highest impact on K_{Ic} was exerted by

the CAD/CAM material ($\eta_p^2=0.720$, $p<0.001$), followed by aging level ($\eta_p^2=0.297$, $p<0.001$) and interactions between CAD/CAM material and aging level ($\eta_p^2=0.253$, $p<0.001$).

The univariate analyzed interaction (CAD/CAM material vs aging level) was significant ($p<0.001$). Therefore, the fixed effects of CAD/CAM material and aging level cannot be compared directly, as the higher order interactions were found to be significant. Consequently, several different analyses were computed and divided by levels of CAD/CAM material and aging level depending on the hypothesis of interest.

Impact of CAD/CAM Material on K_{Ic} Values

Within initially measured groups, IPS e.max CAD showed the significantly highest and IPS Empress CAD the significantly lowest K_{Ic} values ($p<0.001$). All tested CAD/CAM resin composites as well as VITA Enamic ranged in the same K_{Ic} values group ($p>0.999-0.060$) and were significantly lower compared to IPS e.max CAD and significantly higher compared to IPS Empress CAD ($p<0.001$).

After thermocycling, the highest K_{Ic} values were measured for IPS e.max CAD ($p<0.001$), followed by Ambarino High-Class ($p<0.001-0.006$) and VITA Enamic ($p<0.001-0.016$), while the significantly lowest values were displayed for Cerasmart

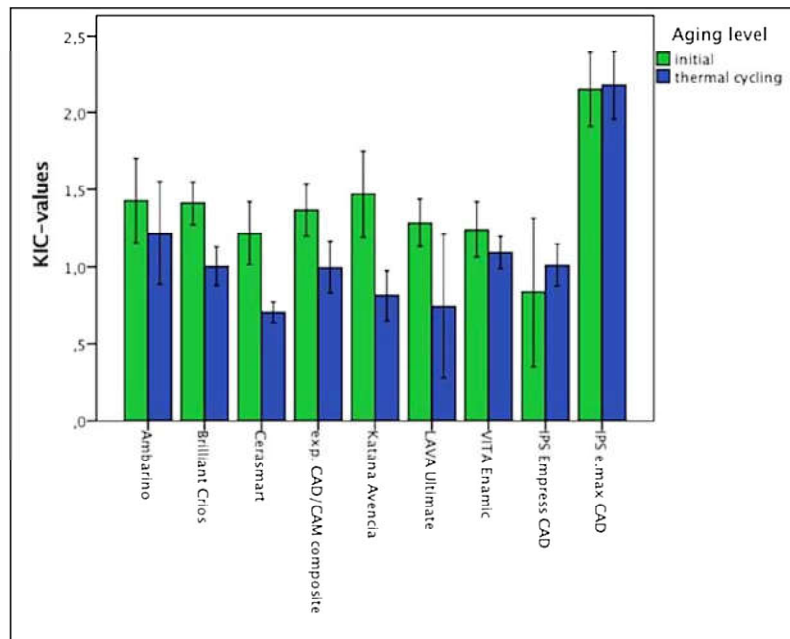


Figure 3. K_{IC} values initially and after thermal cycling.

($p < 0.001$ -0.016), LAVA Ultimate ($p < 0.001$ -0.006), and Katana Avencia ($p < 0.001$ -0.009).

Impact of Thermocycling on K_{IC} Values

The K_{IC} values of the groups Ambarino High-Class ($p = 0.127$), IPS Empress CAD ($p = 0.247$), and IPS e.max CAD ($p = 0.772$) showed no impact of additional thermocycling ($p = 0.127$ -0.772). The remaining CAD/CAM materials showed a decrease of K_{IC} values after thermocycling, compared to initial values ($p < 0.001$).

Fractographic Analysis

All specimens for each material fractured into two fragments and showed a typical compression curl. The absence of crack branching or secondary cracks indicate rather low-energy failures. Macroscopic fracture patterns were similar for all materials, with brittle failure markings.

Figure 4 shows a topographic map of an example specimen giving an overview of the entire fracture surface. Figure 5 shows topographic maps of typical fracture surfaces of the fracture origin line for each material tested at 1000 \times magnification and a false color map of the same surface. The false colors correspond to the surface heights. Mirror regions

were not detectable on surfaces. Coarse and fine microstructural hackle lines occurred as cracks interacted with the local microstructure of the materials. These microstructural hackle lines always began at the artificially introduced notch line and indicated the crack propagation from there.

Fracture surfaces revealed the different microstructures of the materials tested. The roughness of the fracture surfaces varied depending on the microstructure of the respective material.

The ceramic surfaces (IPS e.max CAD and IPS Empress CAD) showed relatively smooth surfaces indicating crack propagation through the glassy matrix. The fracture surface of VITA Enamic was relatively rough in appearance, with a lot of irregularities and microstructural inhomogeneities. Microcracks were visible as well.

For CAD/CAM resin composite materials, crack paths through the matrix and interfaces of matrix and fillers could be observed at the microstructure level. Microcracks were also detectable. Crack bridging was not directly detectable on the fracture surfaces. Solid particle breaks were not detected for any material, but cut and fractured filler agglomerates at the prepared notches were found for Lava Ultimate and for exp. CAD/CAM composite.

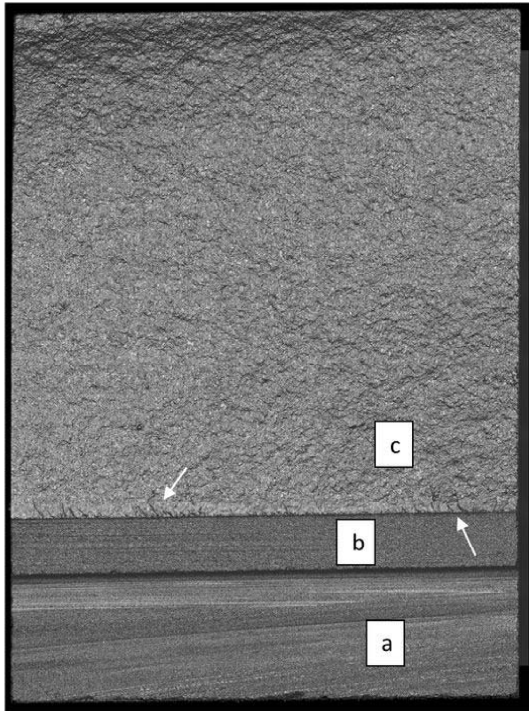


Figure 4. Example of an IPS Empress CAD fracture surface; artificially introduced notch line (border between areas b and c); (a) pre-notch area; (b) polished V-shaped area, a and b with grinding tracks from left to right visible; (c) fracture surface, hackle region with lines away from the notch line, indicating the direction of crack propagation.

DISCUSSION

The null hypothesis stated that all tested CAD/CAM materials would show comparable K_{Ic} values, and it is rejected. Initially, the material classes tested showed a statistically significant difference in fracture toughness, which was highest for lithium disilicate ceramic (IPS e.max CAD) and lowest for the leucite-reinforced ceramic (IPS Empress CAD).

As stated in the ADM guidance paper, the literature shows inconsistency in K_{Ic} values for the same materials, and it is difficult to compare fracture toughness values from different studies.²⁷ Indentation methods, for example, tend to produce generally greater K_{Ic} values.³¹ Since different methods might lead to different values for the same material, the method with which to determine K_{Ic} values should always be reported with the values.^{23,27} Table 3 gives an overview of recently published fracture toughness values for the materials included in the present study.

For ceramic materials as well as for hybrid material and CAD/CAM resin composites tested, the load-displacement curves indicate linear fracture behavior typical of brittle materials. When tested under static loading, CAD/CAM resin composites show higher or equal failure loads compared to CAD/CAM ceramic restorative materials.³² However, resin composites are limited by the resin with much lower elastic modulus values.³³ Therefore, the resin composite fracture toughness is governed by the resin matrix.

Values determined for CAD/CAM resin composites with initially 1.3 to $1.5 \text{ MPa} \times \text{m}^{1/2}$ are in the same range as those obtained for direct resin composites.¹⁸ Other studies^{24,27,34-36} of fracture toughness of CAD/CAM restorative materials reported a wider range of values (Table 3). Fracture behavior is highly dependent on the microstructure of resin composites.²¹ Tortuous fracture surfaces of CAD/CAM resin composites indicate acting toughening mechanisms, but obviously with a limited effect, since the K_{Ic} values reached are typical for very brittle materials. If the microstructure is not very well controlled and reinforcing particles are not well dispersed or not well connected to the matrix material, the reinforcing particles can act as strength and toughness limiting factors.¹⁰ Whereas the glass ceramics (IPS e.max CAD and IPS Empress CAD) showed no difference in fracture toughness, the hybrid material (VITA Enamic) and all CAD/CAM resin composites, with one exception (Ambarino High-Class), showed a decrease in fracture toughness values. Similar results were reported by Thornton.³⁷ Because of that, the second null hypothesis that aging does not influence the fracture toughness of CAD/CAM materials needs to be rejected. In general, resin composites are susceptible to fatigue.³⁸ The chemical stability and solubility of resin composites are especially dependent on organic resin content, silane, and resin composition.³⁹ The organic resin phase and the silane (filler/matrix interface) have leading roles in the degradation of toughness.¹⁶ Weakening of resin matrix by water facilitates crack propagation.³⁸ A correlation of filler content level and fracture toughness loss could not be found in this study, which can be interpreted as an indication of a matrix-driven failure mechanism. Sonmez and others⁴⁰ also reported a detrimental effect of thermocycling on mechanical properties, especially on materials including an organic phase. The hybrid material VITA Enamic with the polymer-infiltrated glass ceramic network differed significantly from the behavior of glass ceramics (IPS e.max CAD and IPS

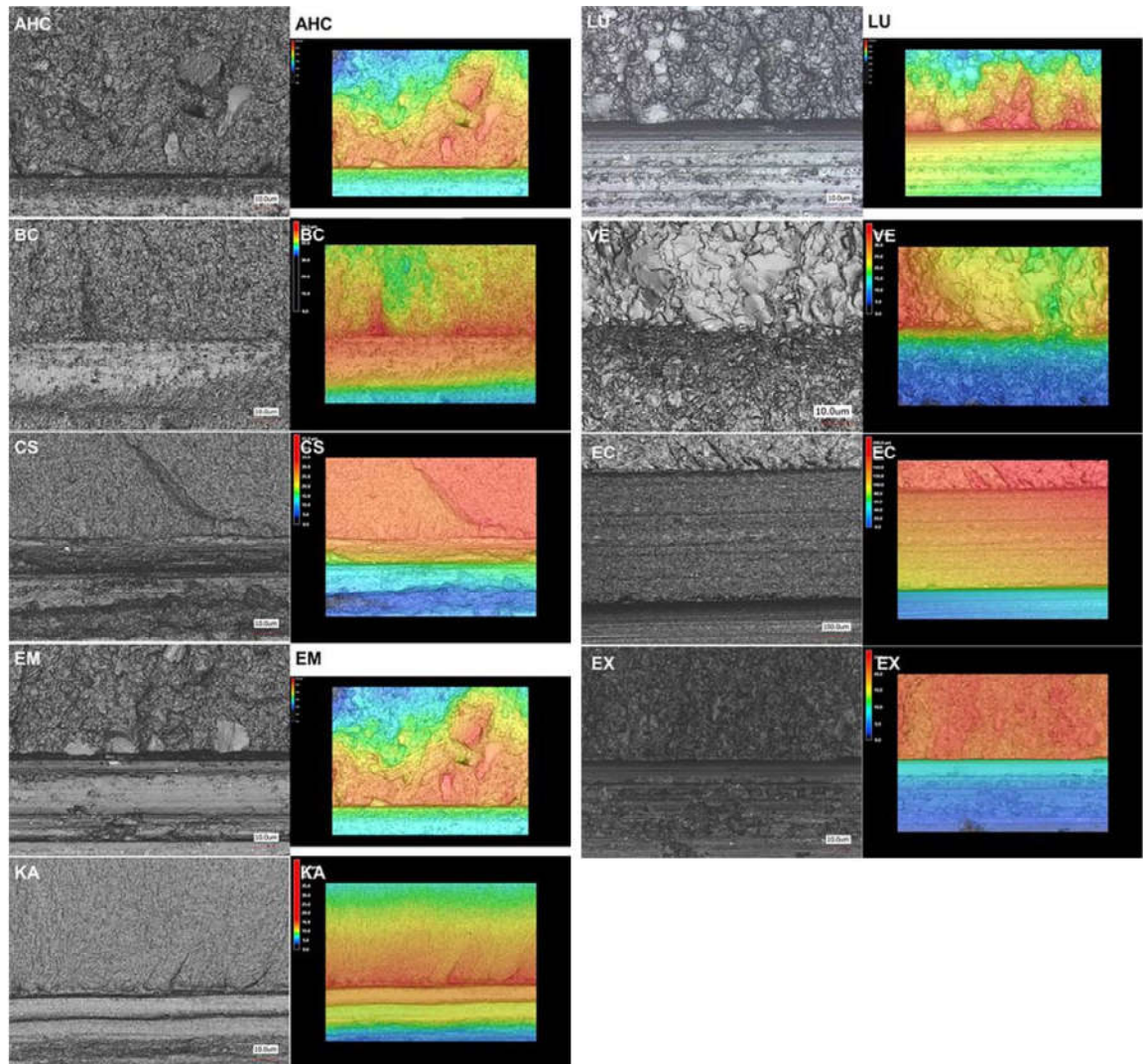


Figure 5. Topographic maps on the left and false color maps of the same region showing the surface height variability. As described in detail in Figure 4 on an IPS Empress CAD fracture surface, fractographic analysis revealed that mirror regions were not detectable on fracture surfaces. Coarse and fine microstructural hackle lines occurred as cracks interacted with the local microstructure of the materials. These microstructural hackle lines always began at the artificially introduced notch line and indicated the crack propagation from there.

Empress CAD) and did not show the same stability against aging. It can be speculated that the thermocycling induced stress at the network interfaces due to differences in the thermal expansion coefficient of the glass ceramic and the polymer parts. This might be the reason why a decrease in fracture toughness was not reported by Ruse and Sadoun⁴¹ when aging was tested for simple water storage for 30 days. The

findings are in accordance with those of Sen and others⁴² and Sonmez and others,⁴⁰ who also found a decrease of fracture toughness for VITA Enamic after thermocycling. Based on their microstructural analysis, Sonmez and others⁴⁰ reported many defects and microcracks after thermocycling.

The macroscopic and microscopic fractographic analyses carried out were qualitative in nature, with

Table 3: Fracture Toughness Values of CAD/CAM Restorative Materials; If Indicated, "ini" Stands for Initial Values and "TC" for Values Determined After Thermocycling

Material	K_{Ic} , MPa m ^{1/2}	Method	Reference
IPS e.max CAD	2 to 2.5	SEVNB	Manufacturer information ^a
	1.8	SEVNB acc. to 6872 in three-point bending setup	34
	1.79	Notchless triangular prism	40
	1.67 (ini); 1.63 (TC)	Vickers Indentation	42
	1.88	Compact Tension	35
IPS Empress CAD	1.90 (ini); 1.88 (TC)	Vickers Indentation	42
VITA Enamic	1.09	SEVNB short beam in three-point setup	29
	1.72	SENB	36
	1.23 (ini); 1.02 (TC)	Vickers Indentation	42
	1.4	SEVNB acc. to 6872 in three-point bending setup	34
	1.0	Compact Tension	35
	0.88 (ini); 0.96 (30 d aged in water)	Notchless triangular prism	40
Cerasmart	1.2	SEVNB acc. to 6872 in three-point bending setup	34
Lava Ultimate	2	SEVNB acc. to 6872 in three-point bending setup	Manufacturer information ^b
	1.6	SEVNB acc. to 6872 in three-point bending setup	34
	1.09	SEVNB short beam in three-point setup	29
	1.29 (ini); 1.10 (TC)	Vickers Indentation	42
	0.8	Compact Tension	35
	0.91 (ini); 0.99 (30 d aged in water)	Notchless triangular prism	40

^a Obtained from Scientific Documentation IPS e.max CAD.

^b Obtained from 3M Lava Ultimate CAD/CAM Restorative Technical Product Profile.

the purpose of observing if the specimens fractured as needed for the correct and valid calculation of fracture toughness and to check fracture marks revealing brittle fracture behavior. Furthermore, fractographic analysis revealed different microstructures of the materials and allowed us to identify possible toughening mechanisms. The analysis confirmed that all resin composites are composed of dispersed fillers in a resin matrix. The differences lay in the size, shape, and kind of fillers. The overall irregular tortuous topography of CAD/CAM resin composite fracture surfaces, which was also found by Baudin and others,²¹ indicated a toughening mechanism, as evidenced by an increase in the length of the crack path. At the microstructure level, crack deflection at higher strength particles and filler clusters was confirmed as a leading toughening mechanism for all CAD/CAM resin composite materials by observed crack paths through the matrix and along the matrix-filler interfaces. The hybrid VITA Enamic showed another microstructure at the fracture surfaces.

The SEVNB method used in the study can be rated as suitable to measure fracture toughness and to analyze fracture surfaces of dental CAD/CAM restoration materials. In general, defined pre-cracks in small size samples of brittle materials, as required in

this test, are very difficult to control and to realize. Artificial crack-producing methods like the SEVNB method used in this study have become common practice.¹⁹ The small block sizes of chairside CAD/CAM material force researchers to miniaturize bending tests, which makes testing more complex because it requires exact custom fixtures and extra caution in preparation of the specimens. As has been stated before for the SEVNB method,²³ and which this study can confirm, miniaturization is feasible, but differences in specimen preparation were observed. The two tested glass ceramic materials (IPS e.max CAD and IPS Empress CAD) tended toward edge chipping, which is in agreement with the findings of Awada and Nathanson,⁸ who tested the edge quality of CAD/CAM materials, including resin composites as well as IPS Empress CAD. The hybrid VITA Enamic was also more prone to chipping and cracking during preparation, compared to the composite resins tested. Here VITA Enamic behaved more typically for a glass ceramic. This observation is in accordance with the edge chipping resistance and toughness results published by Argyrou and others.⁴³ The tendency of edge chipping of the glass ceramics and the hybrid material can be related to the microstructure and composition. The materials mentioned to be prone to edge chipping have no or

low resin content and show higher surface hardness and indentation modulus.⁴⁴ This might contribute to the worse “machinability” of these materials when preparing the specimens.

The SEVNB method is one of the most reportedly reliable methods and has been standardized for dental ceramics in ISO 6872.^{28,30} Despite the fact that the method is rated as very reproducible, the published values vary widely. This can be related to intended variations in test setup (eg, three-point or four-point bending) or to difficulties in specimen preparation (eg, producing the v-shaped notch).^{27,30} The inherent risk of the method is that the larger tip radii of the artificially introduced notch might lead to overestimation. On the other hand, crack formation during polishing of the v-shaped notch would lead to values that underestimate the true fracture toughness.²³ The notch radius, which can be reached by sharpening, might vary between materials based on their microstructure. The goal is to get a notch radius that is smaller than the major microstructural feature of the material tested in order to measure valid values.²³ The tip radii developed by the method used in this study varied only slightly, and all tip radii were in the range below 20 μm , which is below the recommended maximum limit of 30 μm for resin composites, as stated by Ilie and others,¹⁹ but larger than the fillers used in the resin composite CAD/CAM materials: fine-grain lithium disilicate or leucite crystals of glass ceramics tested in this study (Table 1). This might be a limitation of the SEVNB method in general.

Another limitation of this study is the fact that no *a priori* power analysis was performed to determine sample size. A total of 10 specimens per group were set, considering the results of other studies^{35,40} that determined the fracture toughness of dental CAD/CAM restorative materials by working with the same sample sizes as a reference. A pilot study was not performed.

Because of the high depth of field, confocal laser scanning microscopy is predestined for notch depth measurement and for fractography analysis of rough and curved fracture surfaces. It allows not only for high-resolution three-dimensional topographic images but also for roughness and height measurements out of the data, which helps to one to visualize and interpret the fracture patterns.¹⁰ Fractography of dental CAD/CAM materials is challenging. As a result of the inherent microstructural roughness, the fracture surfaces of resin composites, lithium disilicate, and feldspar-based ceramics are difficult to

analyze.^{10,45} The microstructure roughness masks the fracture pattern.¹⁰

Overall, the study setup with the methods used is rated as valid by the authors. To obtain a complete picture of material behavior under clinical conditions, further studies are needed. Thermal changes and moisture are not the only factors causing aging of CAD/CAM restoration materials under clinical conditions.

CONCLUSIONS

Within the limitations of this *in vitro* study, it can be concluded that

- The fracture toughness of CAD/CAM restorative materials varies widely depending on the material class. Neither the leucite-reinforced ceramic nor the hybrid material nor the resin composites reaches the K_{IC} level of lithium disilicate ceramic—not even initially.
- Thermocycling affected the fracture toughness of materials with a resin component negatively, whereas the leucite and lithium disilicate ceramic were stable. These differences should be taken into consideration when selecting a restorative material for prosthetic treatments.

Conflict of Interest

The authors have no proprietary, financial, or other personal interest of any nature or kind in any product, service, and/or company that is presented in this article.

(Accepted 6 November 2018)

REFERENCES

1. Alghazzawi TF (2016) Advancements in CAD/CAM technology: Options for practical implementation *Journal of Prosthodontic Research* **60**(2) 72-84.
2. Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, & Kobayashi T (2013) Current status of zirconia restoration *Journal of Prosthodontic Research* **57**(4) 208-216.
3. Harada A, Nakamura K, Kanno T, Inagaki R, Örtengren U, Niwano Y, Sasaki K, & Egusa H (2015) Fracture resistance of computer-aided design/computer-aided manufacturing-generated composite resin-based molar crowns *European Journal of Oral Science* **123**(2) 122-129.
4. Miwa A, Kori H, Tsukiyama Y, Kuwatsuru R, Matsushita Y, & Koyano K (2016) Fit of e.max crowns fabricated using conventional and CAD/CAM technology: A comparative study *International Journal of Prosthodontics* **29**(6) 602-607.
5. Fasbinder DJ (2010) Materials for chairside CAD/CAM restorations *Compendium of Continuing Education in Dentistry* **31**(9) 702-709.
6. Mainjot AK, Dupont NM, Oudkerk JC, Dewael TY, & Sadoun MJ (2016) From artisanal to CAD-CAM blocks:

- State of the art of indirect composites *Journal of Dental Research* **95**(5) 487-495.
7. Lambert H, Durand JC, Jacquot B, & Fages M (2017) Dental biomaterials for chairside CAD/CAM: State of the art *Journal of Advanced Prosthodontics* **9**(6) 486-495.
 8. Awada A & Nathanson D (2015) Mechanical properties of resin-ceramic CAD/CAM restorative materials *Journal of Prosthetic Dentistry* **114**(4) 587-593.
 9. Chavali R, Nejat AH, & Lawson NC (2017) Machinability of CAD-CAM materials *Journal of Prosthetic Dentistry* **118**(2) 194-199.
 10. Quinn GD (2016) *Fractography of Ceramics and Glasses* National Institute of Standards and Technology, Washington, DC.
 11. Morresi AL, D'Amarino M, Capogreco M, Gatto R, Marzo G, D'Arcangelo C, & Monaco A (2014) Thermal cycling for restorative materials: Does a standardized protocol exist in laboratory testing? A literature review *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **29** 295-308.
 12. Gale MS & Darvell BW (1999) Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations *Journal of Dentistry* **27**(7) 89-99.
 13. Belli R, Geinzer E, Muschweck A, Petschelt A, & Lohbauer U (2014) Mechanical fatigue degradation of ceramics versus resin composites for dental restorations *Dental Materials* **30**(4) 424-432.
 14. Shah MB, Ferracane JL, & Kruzic JJ (2009) R-curve behavior and toughening mechanisms of resin based dental composites: Effects of hydration and post-cure heat treatment *Dental Materials* **25**(6) 760-770.
 15. Münchow EA, Ferreira AC, Machado RM, Ramos TS, Rodrigues-Junior SA, & Zanchi CH (2014) Effect of acidic solutions on the surface degradation of a microhybrid composite resin *Brazilian Dental Journal* **25**(4) 321-326.
 16. Lohbauer U, Belli R, & Ferracane JL (2013) Factors involved in mechanical fatigue degradation of dental resin composites *Journal of Dental Research* **92**(7) 584-591.
 17. Nagata K, Garoushi S, Vallittu PK, Wakabayashi N, Takahashi H, & Lassila LVJ (2016) Fracture behavior of single-structure fiber-reinforced composite restorations *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica* **2**(1) 118-124.
 18. Ilie N, Hickel R, Valceanu AS, & Huth KC (2012) Fracture toughness of dental restorative materials *Clinical Oral Investigation* **16**(2) 489-498.
 19. Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, Stansbury JW, Cadenaro M, & Ferracane JL (2017) Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties *Dental Materials* **33**(8) 880-894.
 20. Taylor D (2018) Measuring fracture toughness in biological materials *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **77** 776-782.
 21. Baudin C, Osorio R, Toledano M, & de Aza S (2009) Work of fracture of a composite resin: Fracture-toughening mechanisms *Journal of Biomedical Materials Research* **89A** 751-758.
 22. Wendler M, Belli R, Petschelt A, Mevec D, Harrer W, Lube T, Danzer R, & Lohbauer U (2017) Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing *Dental Materials* **33**(1) 99-109.
 23. Cesar PF, Bona AD, Scherrer SS, Tholey M, van Noort R, Vichi A, Kelly R, & Lohbauer U (2017) ADM guidance—Ceramics: Fracture toughness testing and method selection *Dental Materials* **33**(6) 575-584.
 24. Heintze SD, Ilie N, Hickel R, Reis A, Loguercio A, & Rousson V (2017) Laboratory mechanical parameters of composite resins and their relation to fractures and wear in clinical trials—A systematic review *Dental Materials* **33**(3) e101-e114.
 25. Shah MB, Ferracane JL, & Kruzic JJ (2009) R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2** 502-511.
 26. Zhu X-K & Joyce JA (2012) Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization *Engineering Fracture Mechanics* **85** 1-46.
 27. Belli R, Wendler M, Zorzin JI, & Lohbauer U (2018) Practical and theoretical considerations on the fracture toughness testing of dental restorative materials *Dental Materials* **34**(1) 97-119.
 28. ISO-Standards (2015) ISO-6872 Dentistry—Ceramic materials *Geneve: International Organization for Standardization 11th edition* 1-31.
 29. Della Bona A, Corazza PH, & Zhang Y (2014) Characterization of a polymer-infiltrated ceramic-network material *Dental Materials* **30**(5) 564-569.
 30. Mese A, Palamara JEA, Bagheri R, Fani M, & Burrow MF (2016) Fracture toughness of seven resin composites evaluated by three methods of mode I fracture toughness (K_{Ic}) *Dental Materials Journal* **35**(6) 893-899.
 31. Sinavart P, Anunmana C, & Muanjit T (2016) Simplified method for determining fracture toughness of two dental ceramics *Dental Materials Journal* **35**(1) 76-81.
 32. Chen C, Trindade FZ, de Jager N, Kleverlaan CJ, & Feilzer AJ (2014) The fracture resistance of a CAD/CAM resin nano ceramic (RNC) and a CAD ceramic at different thicknesses *Dental Materials* **30**(9) 954-962.
 33. Dejak B, Mlotkowski A, & Langot C (2012) Three-dimensional finite element analysis of molars with thin-walled prosthetic crowns made of various materials *Dental Materials* **28**(4) 433-441.
 34. Goujat A, Abouelleil H, Colon P, Jeannin C, Pradelle N, Seux D, & Grosgeat B (2018) Mechanical properties and internal fit of 4 CAD-CAM block materials *Journal of Prosthetic Dentistry* **119**(3) 384-389.
 35. Badawy R, El-Mowafy O, & Tam LE (2016) Fracture toughness of chairside CAD/CAM materials—Alternative loading approach for compact tension test *Dental Materials* **32**(7) 847-852.
 36. He LH & Swain M (2011) A novel polymer infiltrated ceramic dental material *Dental Materials* **27**(6) 527-534.
 37. Thornton I (2014) Mechanical properties of dental resin composite CAD/CAM blocks (T). University of British

- Columbia; Retrieved online January 19, 2018 from: <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/24/items/1.0167584>
38. Belli R, Petschelt A, & Lohbauer U (2014) Are linear elastic material properties relevant predictors of the cyclic fatigue resistance of dental resin composites? *Dental Materials* **30**(4) 381-391.
 39. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, & Leprince JG (2016) Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties *Dental Materials* **32**(12) 1586-1599.
 40. Sonmez N, Gultekin P, Turp V, Akgungor G, Sen D, & Mijiritsky E (2018) Evaluation of five CAD/CAM materials by microstructural characterization and mechanical tests: A comparative in vitro study *BMC Oral Health* **18**(5) doi.org/10.1186/s12903-017-0458-2
 41. Ruse ND & Sadoun MJ (2014) Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications *Journal of Dental Research* **93**(12) 1232-1234.
 42. Sen D, Sonmez Ceren N, & Turp V (2015) Microstructural characterization and mechanical evaluation of five different CAD/CAM materials *Dental Materials* **31** e2.
 43. Argyrou R, Thompson GA, Cho S-H, & Berzins DW (2016) Edge chipping resistance and flexural strength of polymer infiltrated ceramic network and resin nanoceramic restorative materials *Journal of Prosthetic Dentistry* **116**(3) 397-403.
 44. Hampe R, Lümke mann N, Sener B, & Stawarczyk B (2018) The effect of artificial aging on Martens hardness and indentation modulus of different dental CAD/CAM restorative materials *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **86** 191-198.
 45. Scherrer SS, Lohbauer U, Della Bona A, Vichi A, Tholey MJ, Kelly JR, van Noort R, & Cesar PF (2017) ADM guidance—Ceramics: Guidance to the use of fractography in failure analysis of brittle materials *Dental Materials* **33**(6) 599-620.

2.3 Originalarbeit: R. Hampe, B. Theelke, N. Lümke, B. Stawarczyk: Impact of artificial aging by thermocycling on edge chipping resistance and Martens hardness of different dental CAD-CAM restorative materials. J Prosthet Dent 2020; [Epub ahead] (Impact Factor: 2,787)

Zusammenfassung

Problemstellung: Um die marginale Integrität von dentalen Restaurationen sicherzustellen, ist eine auf dem Bruchverhalten basierende Auswahl von geeigneten Restaurationsmaterialien wichtig. Es sind kaum Informationen über die Kantenbruchstabilität von CAD/CAM-Restaurationsmaterialien verfügbar.

Ziel: Ziel dieser In-vitro-Untersuchung war die Bestimmung der Kantenbruchstabilität (ECR) und Martenshärte (HM) von sechs verschiedenen dentalen CAD/CAM-Restaurationsmaterialien vor und nach Alterung durch thermische Wechselbeanspruchung.

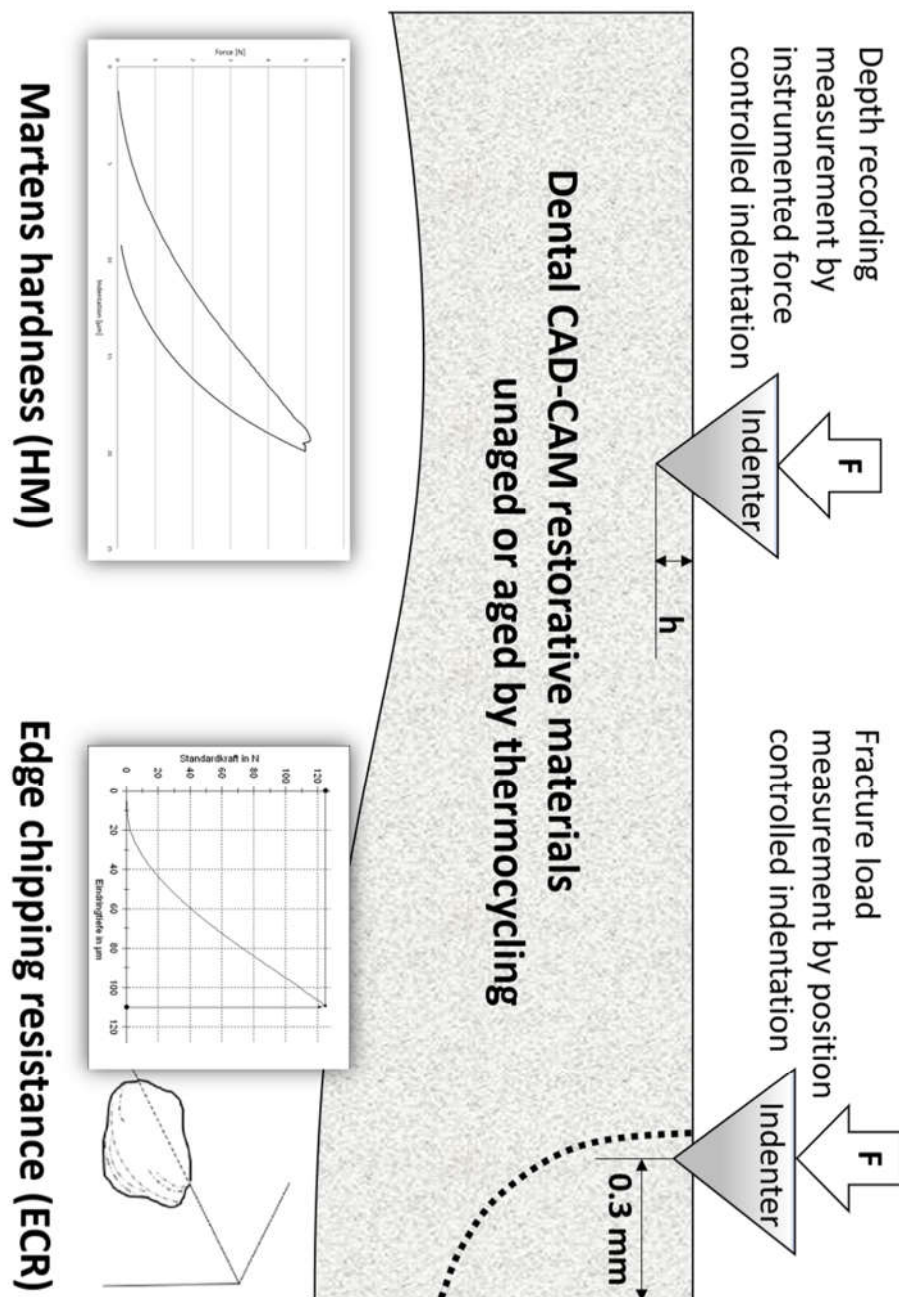
Material und Methode: Vier Kompositmaterialien (Brilliant Crios, Cerasmart, ein experimentelles Material und Lava Ultimate), ein polymerinfiltriertes Keramik-Netzwerk Material (VITA Enamic) sowie eine leuzitverstärkte Glaskeramik (IPS Empress CAD) als Kontrollgruppe wurden getestet. Alle Prüfkörper wurden vor und nach thermischer Wechselbelastung (30.000 Zyklen, 5 °C/55 °C) geprüft. Die ECR wurde für jedes Material 25-mal bestimmt. Die ECR wurde einmal bezogen auf den Abstand der Belastung zur Kante und einmal bezogen auf den Abstand der maximalen Bruchkante zur ursprünglichen Kante berechnet. Die HM wurde ebenfalls 25-mal für jedes Material gemessen. Um Unterschiede zu bestimmen, wurde eine Zweiweg-Varianzanalyse durchgeführt. Die Effektstärke wurde über das partielle Eta-Quadrat angegeben. Für den Vergleich der Materialien wurden Kruskal-Wallis- und Mann-Whitney-U-Tests durchgeführt ($\alpha = 0,05$). Für die Analyse des Einflusses der Thermowechselbelastung wurde ein Wilcoxon-Test ($\alpha = 0,05$) herangezogen. Korrelationen zwischen Parametern wurden mittels Spearman-Rho-Test ($\alpha = 0,05$) ermittelt. Für die fraktographische Analyse der Bruchmuster wurde jede Bruchfläche mithilfe der Laser-Scanning-Mikroskopie analysiert.

Ergebnisse: Die Materialien unterschieden sich bei ECR und HM Werten. ECR_{pl} und ECR_{md} zeigten eine positive Korrelation, aber beide eine negative Korrelation zu HM. Die Materialien zeigten unterschiedliche Chipping Größen ($P < ,001$). Die Bruchmuster offenbarten in allen Fällen ein sprödes Bruchverhalten.

Schlussfolgerungen: Alle getesteten CAD/CAM-Materialien verhielten sich spröde, allerdings differierten HM und ECR über die Materialien hinweg. Die als Kontrollgruppe mitgetestete Glaskeramik zeigte die höchsten Werte für HM gefolgt vom polymerinfiltrierten Keramik-Netzwerk-Material. Die ECR-Werte ergaben eine gegensätzliche Rangfolge der Materialien, mit den höchsten für die Komposite. Die künstliche Alterung durch thermische Wechselbelastung beeinflusste alle dentalen CAD/CAM-Restaurationsmaterialien. Die Kantenbruchstabilität änderte sich insbesondere bei den Kompositen durch Alterung.

Klinische Relevanz: Die Erzielung sowie der langfristige Erhalt der marginalen Integrität von Restaurationen stellt im klinischen Umfeld eine Herausforderung dar. Spröde Materialien zeigen typischerweise eine geringe Kantenbruchstabilität, was wiederum zu einer höheren Anfälligkeit von Kantenausbrüchen während der klinischen Tragedauer führen kann. Die Kräfte, die in dieser Untersuchung nötig waren, um Kantenausbrüche zu erzeugen, lagen alle im Bereich der natürlichen Kaukräfte. Diese Ergebnisse sind hilfreich, um die marginale Stabilität, aber auch die Fräsbarkeit der CAD/CAM-Materialien vorherzusagen.

Graphische Zusammenfassung



RESEARCH AND EDUCATION

Impact of artificial aging by thermocycling on edge chipping resistance and Martens hardness of different dental CAD-CAM restorative materials

Rüdiger Hampe, Dipl-Ing (FH), MSc,^a Björn Theelke, Dipl-Ing (FH),^b Nina Lümke, Dr, MSc,^c and Bogna Stawarczyk, PD, Dr Dipl-Ing (FH), MSc^d

Patients demand restorative materials with a natural appearance.¹ Besides being esthetic, materials need to have adequate mechanical strength for clinical conditions² and, for chairside computer-aided design and computer-aided manufacturing (CAD-CAM) systems, to be easily machined.³ Besides glass-ceramics, other materials have been developed for chairside CAD-CAM use, including composite resin and polymer-infiltrated ceramic-network (PICN) materials.^{3,4}

All materials developed for chairside CAD-CAM use must have good mechanical properties^{3,5,6} and durable esthetic properties.⁷ Stawarczyk et al⁸ reported that CAD-CAM composite resin materials performed similarly to ceramic materials.

The success of a dental restorative treatment is defined by its longevity. Under clinical service, restorations are exposed to temperature fluctuations. CAD-CAM composite resin materials have been rated as promising for

ABSTRACT

Statement of problem. The selection of an appropriate restorative material based on fracture behavior is important for the marginal integrity of a dental restoration. For computer-aided design and computer-aided manufacturing (CAD-CAM) restorative materials, information regarding their edge chipping resistance is scarce.

Purpose. The purpose of this in vitro study was to determine the edge chipping resistance (ECR) and Martens hardness (HM) of 6 different dental CAD-CAM restorative materials before and after thermocycling.

Material and methods. Four composite resin materials including Brilliant Crios; Cerasmart, an experimental material; Lava Ultimate, a polymer-infiltrated ceramic-network (PICN) material (VITA Enamic), and a glass-ceramic control (IPS Empress CAD) were tested. The specimens were tested before and after thermocycling (30 000 times, 5 °C/55 °C). The ECR was measured for each material (n=25) and related to the point of loading and to the maximum chipping depth. HM was determined for each material (n=25). The Kruskal-Wallis and Mann-Whitney U tests were used to compare materials ($\alpha=.05$). The impact of thermocycling was analyzed by using the Wilcoxon test ($\alpha=.05$). The correlations between all parameters were calculated by using the Spearman-Rho test ($\alpha=.05$). For fractographic analysis of chip patterns, chipped surfaces were analyzed by laser scanning microscopy.

Results. For ECR and HM, the materials showed different values. ECR_{md} and ECR_{pl} showed a positive correlation, but both showed a negative correlation to HM. The materials showed a different chip size ($P<.001$). Chip patterns revealed brittle material behavior in all cases.

Conclusions. All tested CAD-CAM materials behaved as brittle materials, but HM and ECR differed among the materials. The control glass-ceramic material showed the highest values for HM, followed by the PICN material. ECR values revealed the opposite order of materials, with the highest for composite resins. Artificial aging by thermocycling affected all dental CAD-CAM restorative materials. Especially for composite resin materials, ECR changed after aging. (J Prosthet Dent 2020;■:■-■)

successful long-term use.⁹ Manufacturers have claimed improved and more consistent restoration quality because of the improved polymerization process compared with

^aResearch Fellow, Dental Material Unit, Department of Prosthodontics, Ludwig-Maximilians University, Munich, Germany.

^bDoctoral student, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, United Kingdom.

^cResearch Fellow, Dental Material Unit, Department of Prosthodontics, Ludwig-Maximilians University, Munich, Germany.

^dScientific Head, Dental Material Unit, Department of Prosthodontics, Ludwig-Maximilians University, Munich, Germany.

Clinical Implications

The marginal integrity of fixed restorations is a challenging clinical problem. Brittle materials typically show low edge chipping resistance, which might lead to a higher susceptibility to chipping failures in clinical service. The loads needed to chip the materials tested in the present study were all within the normal human mastication force. The findings of this study are useful for predicting the marginal stability of CAD-CAM restorative materials, as well as their machinability.

direct composite resin restorations.¹⁰ Since the CAD-CAM materials and composite resins used for direct restorations have similar compositions, it is unclear whether CAD-CAM composite resin materials are also prone to degradation in the oral environment as has been shown for direct restorative materials.¹¹ Generally, composite resins are prone to fatigue due to aging because the resin matrix can be weakened by water uptake.¹² Hampe et al¹³ reported that thermocycling in water affected the fracture toughness of CAD-CAM composite resin materials negatively. The chemical stability and solubility of composite resins are especially dependent on organic resin content.¹⁴ The organic resin phase and the filler-matrix interface (for example, the hydrolytic stability of silane) play a leading role in degradation.¹⁵

Martens hardness (HM) is an established parameter for characterizing dental materials, but the values of HM are impacted by the parameter settings of the test. As parameters differ among studies, the results are difficult to compare.¹⁶ The test arrangement used in the present study has been reported to be suitable for all the material classes used for chairside CAD-CAM restorations.¹⁷

Providing adequate marginal integrity of fixed restorations is a challenging clinical problem,¹⁸ with edge chipping failures on teeth and marginal fractures of dental restorations being reported.^{19–22} CAD-CAM restorative materials such as composite resins, PICNs, and ceramics are generally brittle materials.²³ A knowledge of the conditions for chipping of these materials is important with respect to milling but also to estimate failure behavior in clinical use.^{24,25} Investigating edge chipping formation by using sharp indenters such as a Vickers pyramid or a Rockwell indenter at predefined distances from a 90-degree edge has been reported^{18,24–30} and is also described for monolithic materials in a technical standard.³¹ Chai and Lawn²⁴ and Petit et al³² reported a direct correlation of edge chipping resistance with fracture toughness, and edge chipping experiments have been used to quantify fracture toughness.^{24,33,34} The classification of brittle

materials according to their edge chipping resistance is an established methodology.³⁵ Originally used for highly brittle ceramic materials, the applicability of the edge chipping method has been extended to polymethyl methacrylates and composite resin restorative materials by Quinn et al.^{26,27}

Different parameters for edge chip fracture behavior have been reported, and the following indices have been commonly calculated: edge strength, edge toughness, and edge chipping resistance. For edge toughness and edge chipping resistance, different calculations have been used and advocated.^{31,36} In dentistry, edge strength has been defined by Watts et al¹⁸ as the force needed to create a chip at an arbitrary distance (suggested to be 0.5 mm as a clinically relevant distance).^{18,22,37} Following this definition, edge strength has been reported as chipping force indexed with edge distance as $S_E(0.5)$.^{27,38} Edge toughness is defined as the relationship of chipping force and edge distance but typically with a linear correlation or power law relationship.²⁷ According to this definition, edge toughness is the slope of the regressed line, whereas ECR is the average of all individual force-to-distance ratios.

The purpose of the present study was to evaluate the edge chipping resistance (ECR) and Martens hardness (HM) of 6 dental CAD-CAM restorative materials (glass-ceramic, PICN material, composite resin materials) and the influence of aging on these properties and to analyze the edge fracture patterns. The null hypotheses tested were that all materials would show similar ECR and HM values, aging would not influence these properties, and the results of ECR calculated from the point of loading (ECR_{pl}) or maximum chipping depth (ECR_{md}) would show statistically similar outcomes in the ranking of materials and effects.

MATERIAL AND METHODS

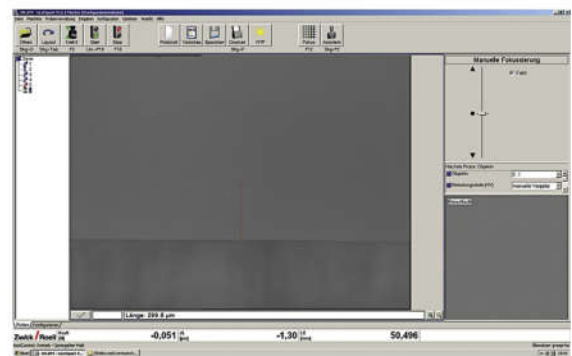
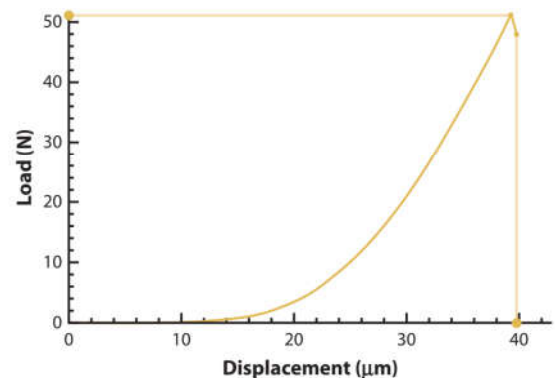
Four composite resin materials, a PICN, and a glass-ceramic control material were tested (Table 1). Rectangular block specimens were prepared by cutting (Secotom-50; Struers) the CAD-CAM blocks into 7-mm thicknesses under water-cooling and polishing (Tegramin-20; Struers) with a series of silicon carbide papers from P500, P1200, P2000, up to P4000 under water-cooling. The specimens were cleaned with distilled water in an ultrasonic bath (Ultrasonic T-14; L&R Manufacturing Co) for 5 minutes. For aging, the specimens were thermocycled in accordance with ISO/TS 11405³⁹ in a 5/55 °C distilled water bath for 30 000 cycles (Thermocycler TCS-10; SD Mechatronik). The number of 30 000 cycles has been reported to represent 3 years.⁴⁰ The transfer time was set at 13 seconds, and the dwell time for both temperatures was set at 30 seconds.

Table 1. Summary of materials, abbreviations, compositions, manufacturers, and lot numbers

Brand (LOT)	Manufacturer	Material Class	Abbreviation	Composition*
Brilliant Crios (H16204)	Coltène	Composite resin	BC	Organic part: crosslinked methacrylates Inorganic part: overall 70.7 wt%, barium glass with particle size <1 µm and amorphous silica SiO ₂ with particle size <20 nm
Cerasmart (1407231)	GC	Composite resin	CS	Organic part: UDMA**, DMA** Bis-MEPP** Inorganic part: 71 wt% barium glass (300 nm), SiO ₂ (20 nm)
Experimental material (b.28923)	Ivoclar Vivadent AG	Composite resin	EM	Organic part: composite resin Inorganic part: 80 wt% nanoparticles
Lava Ultimate CAD-CAM Restorative (N525997)	3M	Composite resin	LU	Organic part: Bis-GMA, Bis-EMA**, TEGDMA**, UDMA Inorganic part: Silica (20 nm) and zirconia (4-11 nm) fillers and clusters (0.6-10 µm), filler amount of 79 wt%
VITA Enamic (43000)	VITA Zahnfabrik	Polymer-infiltrated ceramic network	VE	Organic part: UDMA, TEGDMA Inorganic part: glass-ceramic (SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O-B ₂ O ₃ -ZrO ₂ -CaO) sintered network (86 wt%)
IPS Empress CAD (T15789)	Ivoclar Vivadent AG	Glass-ceramic	EC	Leucite crystals (K [AlSi ₂ O ₆]) from 1-5 µm embedded in glass matrix (SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O); crystal phase: 35-45 v%

Al₂O₃, aluminum oxide; B₂O₃, boron trioxide; Bis-EMA, ethoxylated bisphenol-A dimethacrylate; Bis-GMA, bisphenol A glycidylmethacrylate; Bis-MEPP, bismethacryloxyethoxydiphenylpropane; CaO calcium oxide; DMA, dimethacrylate; K₂O, potassium oxide; Na₂O, sodium oxide; SiO₂, silicon dioxide; TEGDMA, triethyleneglycol dimethacrylate; UDMA, urethane dimethacrylate; ZrO₂, zirconium dioxide. *According to manufacturer.

ECR tests were conducted by using a testing machine (ZHU 0,2; Zwick Roell). A Vickers diamond indenter ($\alpha=136$ degrees) was positioned with a corner of the pyramid aligned to the edge of the specimen. To determine the load to chip creation (maximum loading force), specimens were securely fixed with a double-sided adhesive tape and loaded with normal force. The point of loading distance from the edge of the rectangular block specimens was kept constant at 0.3 mm for all experiments. The exact point of the loading position was checked for each specimen by using the in-built optical unit with a measuring microscope (magnification $\times 5$, camera resolution: 1.4 megapixel). The distance to the edge was determined with the line measurement function (testX-pert V12.3 Master; Zwick) (Fig. 1). Force was applied at 10 mm/min until the chip

**Figure 1.** Line measurement of distance between edge and point of loading under $\times 5$ magnification.**Figure 2.** Load-displacement curve of edge chipping experiment of EC.

abruptly fractured from the specimen. Fracture detection was set to a 10% drop of the actual force. The maximum load was considered as chipping force F_{\max} (Fig. 2).

To determine the sample size regarding the newly applied measurement of ECR, the optimal number of specimens for investigating the differences in chipping force of the materials was computed by using a power and sample size tool (Minitab Statistical Software 17.1.0.0; Minitab Inc). The analysis was based on the pretest chipping force results for LU. A sample size of 25 was needed to detect a difference of 10 N. The power was equal to 90% given a standard deviation of 10.4 N. All values were calculated as the mean of 25 edge chippings made per condition and material. Values before and after aging were determined from the same specimens. Edge chip resistance was computed by dividing the maximum force applied by the distance of the center of the applied force (ECR_{pl}) or the maximum chipping depth (ECR_{md}) as described in the technical standard CEN/TS 843-9:2010.³¹ ECR_{pl} as the average value of the individual

results was calculated with the following equation: $ECR_{pl} = \sum_{k=1}^{25} \frac{(F_{max}/0.3)_k}{25}$, with F_{max} (chipping force) in N, 0.3 representing the distance between the edge and point of loading in millimeters.

ECR_{md} was calculated after measuring the maximum chip pattern distance from the edge.^{31,36} This maximum chipping depth (md) was determined by using laser scanning microscope (LSM) (VK-X200; Keyence) scans. The bump measurement tool of the LSM-dedicated image analysis software (VK Analysis module 3.3.0.0; Keyence) was used. The front surface of the specimens was set as the height threshold, and the chipping pattern was defined as the region of interest (Fig. 3). The maximum difference in the front surface was directly displayed and defined as maximum chipping depth and was used to calculate individual ECR_{md} values. The average ECR_{md} was then calculated by using the

following equation: $ECR_{md} = \sum_{k=1}^{25} \frac{((F_{max})_k/d_i)_k}{25}$, with F_{max} (chipping force) in N and d maximum chipping depth related to original edge in millimeters.

HM values represent an average of 25 measurements for each material and aging set and were measured on the same 5 specimens of each material where ECR had been determined. Instrumented indentation measurement was determined by using a testing machine (ZHU 0.2; Zwick). A Vickers diamond indenter ($\alpha=136$ degrees) was mounted. All specimen surfaces were loaded with 5 N for 10 seconds. Values before and after aging were determined from the same specimens but on opposite surfaces, and the load-displacement curves were monitored. Based on that, the HM values were calculated (testX-pert V12.3 Master; Zwick) by using the formulas given in the ISO 14577-1 specification.⁴¹ HM is defined as the ratio of maximum load F_{max} and the corresponding contact area (A) at the time of the maximum load. The following equation was used to compute individual HM values: $HM = \frac{F_{max}}{A_s(h)}$, with F_{max} in N and $A_s(h)$ (surface area of indenter at distance h from the tip) in mm².

Descriptive statistics (mean \pm standard deviation) were calculated (IBM SPSS Statistics, v25; IBM Corp). The Kolmogorov-Smirnov test was used to test the normal distribution. For comparison between the CAD-CAM materials, the Kruskal-Wallis and Mann-Whitney U tests were used. The impact of thermocycling was analyzed by using the Wilcoxon signed-rank test. Spearman-Rho correlations were calculated ($\alpha=.05$ for all tests).

For fracture analysis of the chip patterns, 1 image was obtained of each chipping pattern by using a confocal LSM (VK-X200; Keyence) with violet laser (wavelength 408 nm) and with a $\times 20$ and $\times 50$ objective lens resulting in a $\times 400$, respectively, $\times 1000$ digital magnification. To

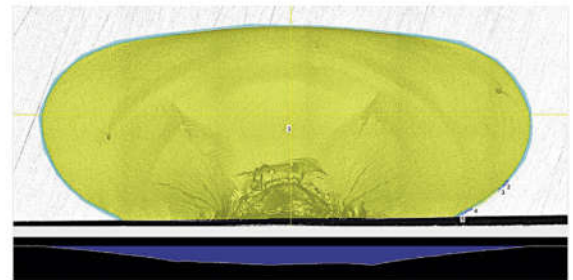


Figure 3. LSM scan processed in bump measurement module of LSM image-processing software to determine maximum chipping depth. Front surface set as height threshold, and chipping pattern defined as region of interest. LSM, laser scanning microscope. Original magnification $\times 400$.

gain optimum quality of scans, the laser intensity was adapted accordingly.

RESULTS

Mean values of HM, ECR_{pl} , and ECR_{md} before and after thermocycling with their corresponding confidence interval (CI), as well as the minimum, median, and maximum values, are summarized in Table 2. According to the Kolmogorov-Smirnov test, 12 groups out of 36 (33%) showed deviation from normal distribution; therefore, nonparametric tests were used. Strong correlation was found for all parameters (all $P < .001$). ECR_{md} and ECR_{pl} showed a positive correlation, but both showed a negative correlation to HM. The indentation depth before chip fracture occurred varied among materials. Materials showed a different chipping size ($P < .001$). Figure 4 represents the volume of the chipping patterns for each material.

The effects of aging by thermocycling are presented in Table 3 for each material. If an effect was observed, materials were always negatively affected (Table 2).

In the fracture analysis of ECR specimens, the same mode of failure was always observed. All chipping patterns indicated low energy failures. For all materials in this study, the flakes popped off suddenly, resulting in a complete chipped off failure pattern typical of brittle materials. The roughness of the fracture surfaces varied with the materials and their microstructure. For all materials tested, deformations, crack branching, and secondary cracks indicating plastic deformations were not observed. Fracture marks of plastic deformation were also not visible in the area of indentation, not even on the fracture patterns of the composite resins. In all cases, radial velocity hackle lines were visible, indicating the indentation as the crack origin. Mirror and mist regions could not be detected as all materials were particulate (leucite-reinforced ceramic or composite

Table 2. Descriptive statistics of HM, ECR_{pl}, and ECR_{md} for materials tested before and after aging

Property	Material	Aging	Mean ±Standard Deviation	95% CI	Min/Median/Max
HM in N/mm ²	Brilliant Crios	Initial	513 ±58	489; 538	238/521/544
		Thermocycling	473 ±10	468; 477	439/475/489
	Cerasmart	Initial	477 ±12	472; 483	450/479/499
		Thermocycling	434 ±12	429; 440	398/436/454
	Exp. CAD-CAM composite	Initial	639 ±15	632; 646	590/638/671
		Thermocycling	615 ±17	608; 623	564/615/622
	LAVA Ultimate	Initial	667 ±43	649; 685	564/670/714
		Thermocycling	629 ±7	626; 636	620/628/644
	VITA Enamic	Initial	1524 ±69	1495; 1553	1361/1507/1660
		Thermocycling	1418 ±184	1342; 1494	672/1470/1549
	IPS Empress CAD	Initial	3046 ±206	2961; 3132	2559/3124/3283
		Thermocycling	2551 ±890	2183; 2919	524/2935/3186
ECR _{pl} in N/mm	Brilliant Crios	Initial	416 ±19	408; 425	369/418/447
		Thermocycling	382 ±29	369; 394	306/386/431
	Cerasmart	Initial	411 ±53	388; 433	263/425/492
		Thermocycling	333 ±37	317; 348	257/334/390
	Exp. CAD-CAM composite	Initial	267 ±18	260; 275	238/267/311
		Thermocycling	232 ±19	223; 240	168/232/263
	LAVA Ultimate	Initial	312 ±36	297; 327	265/313/398
		Thermocycling	237 ±46	217; 256	204/225/447
	VITA Enamic	Initial	182 ±19	173; 190	146/182/218
		Thermocycling	175 ±19	167; 184	154/170/244
	IPS Empress CAD	Initial	166 ±22	157; 176	116/171/211
		Thermocycling	162 ±19	154; 171	122/168/213
ECR _{md} in N/mm	Brilliant Crios	Initial	237 ±33	223; 252	203/226/332
		Thermocycling	247 ±35	232; 262	191/243/324
	Cerasmart	Initial	223 ±35	209; 238	166/213/297
		Thermocycling	195 ±13	180; 209	122/194/291
	Exp. CAD-CAM composite	Initial	174 ±20	165; 182	133/172/219
		Thermocycling	158 ±21	149; 167	102/136/188
	LAVA Ultimate	Initial	193 ±15	186; 199	166/196/228
		Thermocycling	156 ±13	150; 162	133/154/189
	VITA Enamic	Initial	117 ±13	112; 123	98/118/148
		Thermocycling	116 ±10	111; 121	103/114/138
	IPS Empress CAD	Initial	100 ±17	92; 107	65/101/129
		Thermocycling	101 ±12	95; 106	73/103/124

resins) or porous (PICN material VE) in their micro-structure, and the area around the indentation was always destroyed by massive microcracking. Wallner lines recognized as arced shallow hillocks were visible on many chipping patterns. Figure 5 shows an example of a chipping pattern image.

DISCUSSION

The study aimed to determine the mechanical and fracture behavior of CAD-CAM restorative materials by measuring HM and ECR by using indentation methods. The results showed statistically significant differences among the materials. Therefore, the first null hypothesis was rejected. The materials tested were differently affected by thermocycling. The differences observed were statistically significant, and the second null hypothesis was also rejected. The third null hypothesis

that the ECR calculated considering the original point of loading and the ECR calculated considering the maximum chipping depth led to a comparable conclusion was accepted. ECR_{pl} and ECR_{md} led to comparable material ranking: ECR_{pl}: EC<VE<EM<LU<CS<BC; ECR_{md}: EC<VE<EM=LU<CS<BC.

ECR representing the fracture toughness of a material was found to be inversely correlated with HM. These findings are consistent with those of Quinn et al,²⁷ who reported similar findings with a negative correlation of hardness and edge toughness for dental composite resins.

As the distance from point of loading to the edge was small (0.3 mm), the load until fracture was rather low. This could be expected according to the studies by Ereifej et al³⁸ and Quinn.²³ Pfeilschifter et al²⁵ reported similar findings when they tested various resin-containing CAD-CAM restorative materials.

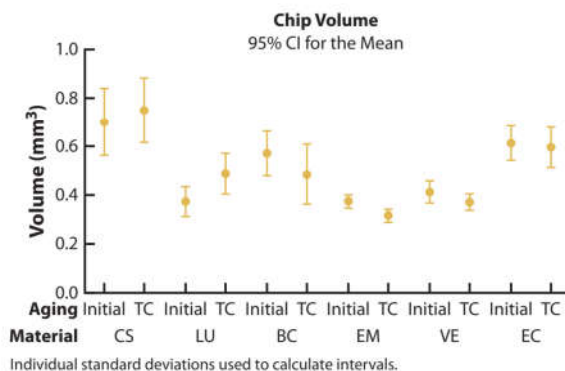


Figure 4. Interval plot of chip volume.

The edge chipping behavior found in the present study depended on the material. Pfeilschifter et al²⁵ reported similar findings and also described different edge chipping forces in the various resin-containing CAD-CAM restorative materials. Edge chipping resistance has been reported to be directly correlated with fracture toughness.²⁴ Petit et al³² reported good agreement between toughness values determined with the edge chipping method and the single edge V-notch beam (SEVNB) method. The comparable material ranking as reported by Hampe et al¹³ based on fracture toughness values determined with the SEVNB method confirms this as well.

Edge chipping testing seems to be more selective in indicating differences among materials than fracture toughness measurements. It might be concluded that minor differences in material fracture behavior can be determined by conducting edge chipping experiments instead of using fracture toughness methods. Considering the results of the present study, it can also be concluded that the shape and size of the chipped flakes are typical of a material, as also described by Quinn.²³ The size of the flakes are of clinical relevance regarding marginal integrity.

The HM results of this study revealed differences among the glass-ceramic, the PICN with a glass-ceramic network, and the composite resins with dispersed fillers. The PICN material (VE) had a higher HM, and the control glass-ceramic material (EC) had the highest HM values. The resin component in composite resins results in much lower HM values than for glass-ceramics. The composite resin materials exhibited slight creep under loading. The load-displacement-curve peaks of VE and EC without a plateau indicated virtually no creep under the indentation load.

As ECR is a volume-related parameter and HM is a surface-related parameter, it is of interest if the impact of aging can be determined with both methods. Comparing the HM values before and after thermocycling, all materials showed a statistically significant decrease, which is

Table 3. Aging effects on materials with *P* values

Material	ECR _{pl}	ECR _{md}	HM
Brilliant Crios	<.001	.290	<.001
Cerasmart	<.001	.004	<.001
Exp. CAD-CAM composite	<.001	.019	<.001
LAVA Ultimate	<.001	<.001	<.001
VITA Enamic	.082	.734	.003
IPS Empress CAD	.237	.930	.003

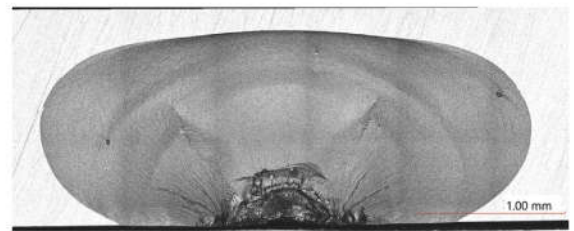


Figure 5. Front view of chipping pattern of BC. Symmetrical shape of chipping pattern indicated normal force load. Hackle lines starting from edges of Vickers indentation indicating direction of crack propagation. Inclusion on left triggered primary Wallner line. At inclusion on right gull wings (variant of primary Wallner lines) visible. Original magnification $\times 400$.

consistent with the study by Sonmez et al,² who also reported the detrimental effect of thermocycling on mechanical properties, especially on CAD-CAM restorative materials with an organic phase. The ECR of composite resin materials was also negatively affected by thermocycling in all cases, whereas the ceramic and PICN materials were unaffected.

Originally used for highly brittle ceramic materials, the applicability of the edge chipping method has been extended to polymethyl methacrylates and composite resin restorative materials by Quinn et al^{26,27}; however, variations in experiments, including indenter types, distances to the edge, and values reported, hamper comparability.²⁹ The use of Rockwell and Vickers type indenters is common. Vickers indenters require higher forces for chipping to occur but are also capable of fine discrimination.³⁰ The distance of 0.5 mm as arbitrarily defined by Watts et al¹⁸ for edge strength is rated as clinically more relevant than greater distances.³⁷ In the present study, a smaller distance from the edge to the point of loading (0.3 mm) was used to reduce scatter and forces.²⁷ If a material has better performance at a 0.3-mm edge distance, it will also be more resistant to edge chipping at other distances, as stated by Quinn et al²⁷; any conclusions that could be drawn would be comparable independently of the edge distance chosen.

Pretesting was conducted to determine the suitable speed of the indenter for edge chipping. Consistent with the study by Quinn et al,²⁷ a speed rate effect could not

be observed. From the pretest findings, 10 mm/min was adopted as the most appropriate. The machine delay before withdrawing the indenter after a chip had been detected was acceptably low, resulting in a low risk of overestimating ECR. Additionally, as composite resins were tested, a higher indentation rate was preferred to avoid plastic deformations. When Quinn et al²⁶ assessed the applicability of the ECR method on dental resin materials, they also used the fastest indentation rate possible with their testing machine. The ECR value reported for LU by Quinn et al²⁷ as measured with a Vickers indenter but at a lower indentation speed is comparable with the results for the same material in the present study. This confirms the suitability of the selected speed and the entire experimental arrangement with the Martens hardness device to measure ECR.

Limitations of the study include that the shape of the chipping fracture surfaces was not uniform in all cases but varied. This indicates deviation from the normal force situation. With the angulation of the applied force, the chipping shape changed as described by Quinn.²³ The extent of variance is associated with the quality of the specimen preparation.

Considering all these facts, the indentation methods used can be rated as a valid and effective way of characterizing properties at a material's surface and the fracture behavior on small specimens. Both methods appear to be selective enough to detect possible alteration in material behavior due to aging by thermocycling.

CONCLUSIONS

Based on the findings of this in vitro study, the following conclusions were drawn:

1. Edge chipping resistance indicated higher fracture toughness of composite resin materials than the PICN and the glass-ceramic material, which had similar edge chipping resistance.
2. The loads needed to chip the CAD-CAM restorative materials tested were within the range of human occlusal forces.
3. The different microstructure of the PICN material compared with composite resins with dispersed fillers leads to different mechanical properties. The ceramic network seems to contribute to higher hardness and increased brittleness.

REFERENCES

1. Donovan TE. Factors essential for successful all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc* 2008;139(9 suppl):14S-8S.
2. Sonmez N, Gultekin P, Turp V, Akgungor G, Sen D, Mijiritsky E. Evaluation of five CAD/CAM materials by microstructural characterization and mechanical tests: a comparative in vitro study. *BMC Oral Health* 2018;18:5.
3. Lambert H, Durand JC, Jacquot B, Fages M. Dental biomaterials for chairside CAD/CAM: state of the art. *J Adv Prosthodont* 2017;9:486-95.
4. Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, Scherer H, Löffler P, Roos M, et al. Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. *J Prosthet Dent* 2016;115:321-8.
5. Belli R, Wendler M, de Ligny D, Cicconi MR, Petschelt A, Peterlik H, et al. Chairside CAD-CAM materials. Part 1: measurement of elastic constants and microstructural characterization. *Dent Mater* 2017;33:84-98.
6. Wendler M, Belli R, Petschelt A, Mevec D, Harter W, Lube T, et al. Chairside CAD/CAM materials. Part 2: flexural strength testing. *Dent Mater* 2017;33:99-109.
7. Stawarczyk B, Liebermann A, Eichberger M, Güth JF. Evaluation of mechanical and optical behavior of current esthetic dental restorative CAD/CAM composites. *J Mech Behav Biomed Mater* 2015;55:1-11.
8. Stawarczyk B, Ender A, Trottmann A, Özcan M, Fischer J, Hämmerle CH. Load-bearing capacity of CAD/CAM milled polymeric three-unit fixed dental prostheses: effect of aging regimens. *Clin Oral Investig* 2012;16:1669-77.
9. Goujat A, Abouelleil H, Colon P, Jeannin C, Pradelle N, Seux D. Mechanical properties and internal fit of 4 CAD-CAM block materials. *J Prosthet Dent* 2018;119:384-9.
10. Mainjot AK, Dupont NM, Oudkerk JC, Dewael TY, Sadoun MJ. From articular to CAD-CAM blocks: state of the art of indirect composites. *J Dent Res* 2016;95:487-95.
11. Borges MA, Matos IC, Mendes LC, Gomes AS, Miranda MS. Degradation of polymeric restorative materials subjected to a high caries challenge. *Dent Mater* 2011;27:244-52.
12. Belli R, Petschelt A, Lohbauer U. Are linear elastic material properties relevant predictors of the cyclic fatigue resistance of dental resin composites? *Dent Mater* 2014;30:381-91.
13. Hampe R, Theelke B, Lümekemann N, Eichberger M, Stawarczyk B. Fracture toughness analysis of ceramic and resin composite CAD/CAM materials. *Oper Dent* 2019;44:4:E190-201.
14. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, Leprince JG. Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dent Mater* 2016;32:1586-99.
15. Lohbauer U, Belli R, Ferracane JL. Factors involved in mechanical fatigue degradation of dental resin composites. *J Dent Res* 2013;92:584-91.
16. Czichos H, Saito T, Smith LE. Springer handbook of metrology and testing. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2011. p. 381.
17. Hampe R, Lümekemann N, Sener B, Stawarczyk B. The effect of artificial aging on Martens hardness and indentation modulus of different dental CAD-CAM restorative materials. *J Mech Behav Biomed Mater* 2018;86:191-8.
18. Watts DC, Issa M, Ibrahim A, Wakiga J, Al-Samadani K, Al-Azraqi M, et al. Edge-strength of resin-composite margins. *Dent Mater* 2008;24:129-33.
19. Larsson C, von Steyern PV. Implant-supported full-arch zirconia-based mandibular fixed dental prostheses. Eight-year results from a clinical pilot study. *Acta Odontol Scand* 2012;71:1118-22.
20. Raigrodski AJ, Yu A, Chiche GJ, Hochstetler JL, Mancil LA, Mohamed SE. Clinical efficacy of veneered zirconium dioxide-based posterior partial fixed dental prostheses: five-year results. *J Prosthet Dent* 2012;108:214-22.
21. Roediger M, Gersdorff N, Huels A, Rinke S. Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: four-year clinical results. *Int J Prosthodont* 2010;23:141-8.
22. Baroudi K, Silikas N, Watts DC. Edge-strength of flowable resin-composites. *J Dent* 2008;36:63-8.
23. Quinn GD. Fractography of ceramics and glasses. Washington: National Institute of Standards and Technology; 2016. 10-31, 4-40, 4-42.
24. Chai H, Lawn BR. A universal relation for edge chipping from sharp contacts in brittle materials: a simple means of toughness evaluation. *Acta Mater* 2007;55:2555-61.
25. Pfeilschifter M, Preis V, Behr M, Rosentritt M. Edge strength of CAD/CAM materials. *J Dent* 2018;74:95-100.
26. Quinn GD, Giuseppetti AA, Hoffman KH. Chipping fracture resistance of denture tooth materials. *Dent Mater* 2014;30:545-53.
27. Quinn GD, Giuseppetti AA, Hoffman KH. Chipping fracture resistance of dental CAD/CAM restorative materials: part I, procedures and results. *Dent Mater* 2014;30:e99-111.
28. Gogotsi G. Criteria of ceramics fracture (edge chipping and fracture toughness tests). *Ceram Int* 2013;39:3293-300.
29. Batanova OA, Gogotsi GA, Matvienko YuG. Unified curve of the edge chipping resistance in connection with the rounding radius indenter. *Eng Fract Mech* 2017;178:265-78.
30. Tanaka CB, Ballester RY, Souza de G, Zhang Y, Meira JBC. Edge chipping test on microhybrid and nanocomposites. *Dent Mater* 2013;29:e61.
31. International Organization for Standardization. ISO CEN/TS 843-9:2010. Advanced technical ceramics - mechanical properties of monolithic

- ceramics at room temperature - Part 9: method of test for edge-chip resistance. Geneva: International Organization for Standardization; 2010. Available at: <http://www.iso.org/iso/store.htm>.
32. Petit F, Vandeneede F, Cambier F. Ceramic toughness assessment through edge chipping measurements – influence of interfacial friction. *J Eur Ceram Soc* 2009;29:2135-41.
 33. Chai H, Lee JJ-W, Lawn BR. On the chipping and splitting of teeth. *J Mech Behav Biomed Mater* 2011;4:315-21.
 34. Chai H. On edge chipping in cylindrical surfaces. *Int J Solid Struct* 2015;54:12-9.
 35. Gogotsi G. Classification of ceramics and glass (edge chipping and fracture toughness). *Ceram Int* 2014;40:5591-6.
 36. Gogotsi GA. Edge chipping resistance of ceramics: problems of test method. *J Adv Ceram* 2013;2:370-7.
 37. Kim S-H, Watts DC. In vitro study of edge-strength of provisional polymer-based crown and fixed partial denture materials. *Dent Mater* 2007;23:1570-3.
 38. Erefej N, Silikas N, Watts DC. Edge strength of indirect restorative materials. *J Dent* 2009;37:799-806.
 39. International Organization for Standardization. ISO/TS11405:2015. Dentistry – testing of adhesion to tooth structure. Geneva: International Organization for Standardization; 2015. Available at: <http://www.iso.org/iso/store.htm>.
 40. Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *J Dent* 1999;27:89-99.
 41. International Organization for Standardization. ISO 14577-1:2002. Metallic materials – instrumented indentation test for hardness and material parameters. Part 1. Test method. Geneva: International Organization for Standardization; 2002. Available at: <http://www.iso.org/iso/store.htm>.

Corresponding author:

Mr Rüdiger Hampe
Department of Prosthodontics, Dental School
Ludwig-Maximilians University
Goethestrasse 70, Munich 80336
GERMANY
Email: ruediger.hampe@med.uni-muenchen.de

Acknowledgments

The authors are grateful to Ivoclar Vivadent AG for the support with experimental material.

Copyright © 2020 by the Editorial Council for *The Journal of Prosthetic Dentistry*.
<https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.12.022>

3 Diskussion

Im Folgenden werden die drei vorgelegten Publikationen einzeln diskutiert.

3.1 Der Einfluss künstlicher Alterung auf die Martenshärte und den Eindringmodul von verschiedenen dentalen CAD/CAM-Restaurationsmaterialien

Die Ergebnisse dieser Untersuchung weisen nach, dass alle CAD/CAM-Restaurationsmaterialien ein elastisch-plastisches Verhalten zeigen, aber auch Unterschiede bei der Martenshärte und dem Eindringmodul. Die Kraft-Weg-Kurven (Bild 1) offenbaren charakteristische Eigenschaften für die Materialgruppen bezüglich maximaler Eindringtiefe h_{\max} , Kriechverhalten C_{IT} (Änderung der Eindringtiefe bei konstant gehaltener Maximalkraft) und elastischem Rückstellverhalten W_e (Fläche unter Entlastungskurve). Für Composite mit dispers verteilten Füllstoffen kann man daraus schließen, dass mit steigendem Füllstoffanteil die Neigung zum Kriechen abnimmt, während die Deformationsarbeit insgesamt abnimmt, der elastische Anteil (η_{IT}) dabei aber zunimmt. Berücksichtigt man, dass der Bereich zwischen Belastungskurve und Entlastungskurve ($W_p = 1 - \eta_{IT}$) die bleibende Deformation quantifiziert, kann man an den Kraft-Weg-Kurven (Bild 1) graphisch bestimmen, dass sich die bleibenden Deformationen mit einem ansteigenden Anteil der anorganischen Phase in den Materialien verringern. Die Ursachen für die dauerhaften Deformationen sind sehr wahrscheinlich unterschiedlich für die Materialgruppen. Bei ungefüllten Polymeren ist der dominante Mechanismus vermutlich die plastische Deformation. Bei einem höheren anorganischen Anteil in den Materialien ändert sich der Mechanismus vermutlich in ein durch den Eindruck induziertes Mikrobrechen. Das Hybridmaterial VITA Enamic zeigte höhere und die keramischen Materialien IPS e.max CAD und IPS Empress CAD zeigten die höchsten Martenshärtewerte, ablesbar in Bild 1 am steileren Anstieg der Belastungs- und Entlastungskurven, was wiederum in geringerer Eindringarbeit resultiert. Keramiken zeigten einen geringeren Anteil an plastischer Verformung (niedriger η_{IT}). Die Kurvenmaxima ohne Plateau belegen praktisch kein Materialkriechen unter Belastung.

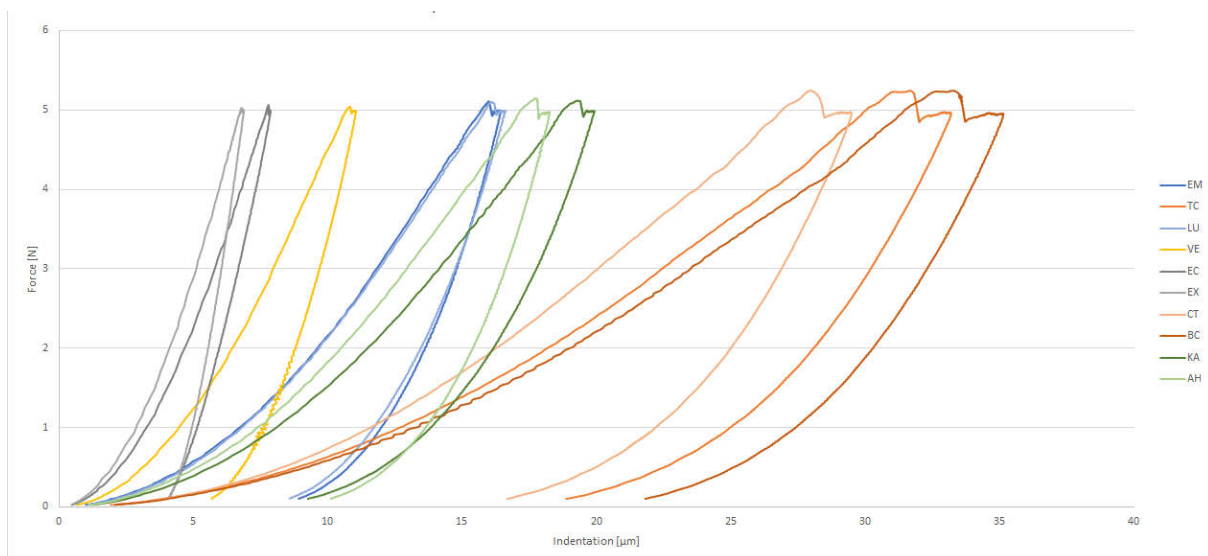


Bild 1: Vergleich der Martenshärte Messkurven der verschiedenen Materialien

Alterung durch Langzeitlagerung in Wasser bei 37 °C und thermische Wechsellast beeinflussen die Materialien unterschiedlich. Selbst innerhalb einer Materialgruppe verhalten sich die Materialien nicht gleich. Aus der Materialgruppe kann nicht geschlossen werden, ob und wie stark das Material einem Alterungseinfluss unterliegt. Die Nullhypothese, dass die getesteten Materialgruppen ähnliche Martenshärte und Eindringmodule zeigen und dass die Alterung keinen Einfluss auf die Martenshärte oder den Eindringmodul der CAD/CAM-Materialien hat, muss abgelehnt werden. Sonmez et al.⁴ berichteten ebenfalls über nachteilige Effekte von thermischer Wechselbeanspruchung auf die mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei Materialien mit polymerem Anteil. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen, in denen meist volumenbasierte Materialparameter bestimmt wurden, wurde in dieser Untersuchung eine Methode genutzt, die empfindlich ist, um durch Alterung hervorgerufene Änderungen an der Materialoberfläche zu detektieren.²² Dies könnte die Unterschiede in den Resultaten erklären. Martenshärte und Eindringmodul von IPS Empress CAD wurden durch thermische Wechselbelastung negativ beeinflusst, allerdings nicht durch isotherme Wasserlagerung. Eine Erklärung könnten die Eigenspannungen an der Oberfläche sein, die durch thermische Fluktuation entstehen. Die heterogene Phasenzusammensetzung mit unterschiedlicher Wärmeleitung führt zu Temperaturgradienten an und nahe der Materialoberfläche. Durch Eigenspannungen resultierende Mikrorisse zerstören möglicherweise den Zusammenhalt und die Festigkeit der Oberfläche. Die Strukturanalyse bestätigte, dass alle polymeren Komposite aus dispers verteilten Füllstoffen in einer organischen Matrix aufgebaut sind. Die Unterschiede liegen in der Größe, Form und Art der Füllstoffe. Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) für die Materialien IPS e.max CAD, IPS Empress CAD, VITA Enamic und Lava Ultimate sind in guter Übereinstimmung mit denen von Sonmez et al.⁴ Die Elementanalyse offenbarte für Ambarino High-Class, dass SiO₂ und Al₂O₃ Füllstoffe und für Katana Avencia, dass ausschließlich Al₂O₃-Füllstoffe Verwendung finden, während Lava Ultimate keine Al₂O₃-Füllstoffe enthält. Für VITA Enamic wiederum deckten sowohl die rasterelektronenmikroskopische (REM) als auch die Elementanalyse (EDS) eine andere Mikrostruktur auf. Disperse Füllstoffe konnten bei diesem Material nicht entdeckt werden. Gemäß Hersteller besteht das Material aus einem polymerinfiltrierten keramischen Netzwerk. Dieses Hybridmaterial unterschied sich im Materialverhalten von den Keramiken und zeigte nicht das Wertenniveau bei den getesteten Parametern. VITA Enamic zeigte gute Stabilität gegen Alterung nach isothermer Wasserlagerung, jedoch waren die Martenshärte und der Eindringmodul durch thermische Wechselbeanspruchung negativ beeinflusst. Man kann spekulieren, dass die thermischen Wechsel zu Spannungen an den Grenzflächen der Phasen infolge von unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten führen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen von Sen et al.³⁹, die ebenfalls eine Abnahme der mechanischen Werte von VITA Enamic beobachten konnte. Die Werte für die Martenshärte und den Eindringmodul für IPS Empress CAD, Lava Ultimate, Ambarino High-Class und VITA CAD-Temp wurden durch thermische Wechselbeanspruchung ebenfalls negativ beeinflusst. Die beiden Vertreter der Gruppe der hochgefüllten Komposite (Experimentelles Material und Lava Ultimate) zeigten sehr ähnliche initiale Werte und beide verhielten sich ähnlich während und nach Wasserlagerung, zeigten aber Unterschiede nach thermischer Wechselbeanspruchung. Das experimentelle Material zeigte konstantes Verhalten, während die Martenshärte und der Eindringmodul von Lava Ultimate deutlich abnahmen. Eine Erklärung könnte im Fall von Lava Ultimate die Hydrolyse von weniger stabilen Silanen als Haftvermittler an den Füllstoffen infolge von Wasseraufnahme sein. Es kann außerdem aus den Daten geschlussfolgert werden, dass die Kinetik der Wasseraufnahme über alle Komposite hinweg ähnlich ist. Nach einer ersten Abnahme der Martenshärte und des Eindringmoduls, was mit

einer Wasseraufnahme assoziiert werden kann, verschlechterte eine weitere Wasserlagerung das Verhalten nicht weiter. Das Gleichgewichtsstadium war nach 30 Tagen erreicht. Liebermann et al.⁸ erzielten vergleichbare Resultate als sie verschiedene Lagermedien für die Langzeitalterung testeten.

Innerhalb der Gruppe der ungefüllten/sehr niedrig gefüllten Komposite zeigte das Material VITA CAD-Temp, welches einen sehr niedrigen Füllstoffanteil von 6-8 Gew% hat, signifikant höhere Werte für die Martenshärte und den Eindringmodul bei einem reduzierten Kriechverhalten verglichen mit komplett ungefüllten Formulierungen. Ein weiterer Unterschied von VITA CAD-Temp zu breCAM.HIPC und Telio CAD liegt in der Morphologie mit eingebetteten kugelförmigen Präpolymerisaten, wobei sich die anorganischen Füllstoffe nicht in diesen, sondern ausschließlich in der umgebenden Matrix befinden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die CAD/CAM-Kompositmaterialien bei Martenshärte und Eindringmodul nicht die mechanischen Werte der Keramiken erreichen. Andererseits sind Keramiken spröde Materialien und ein Hauptgrund für klinisches Versagen sind Brüche von Restaurationen.

Restaurationsmaterialien sind in vivo einer feuchten Umgebung ausgesetzt. Daher kann man festhalten, dass eine Lagerung in Wasser zur in-vitro Simulation der feuchten Umgebung relevant ist. Insbesondere polymere Werkstoffe, wie CAD/CAM-Komposite, neigen dazu, von Feuchtigkeit, wie sie im Mund vorherrscht, beeinflusst zu werden.³⁶ Das mechanische Verhalten von Kompositen ist instabil unter klinischen Bedingungen. Daher sind die initial bestimmten Eigenschaften nicht das geeignete Maß, um ihre klinische Leistungsfähigkeit zu bewerten.^{32,44} Neben künstlichem Speichel, ist Ethanol ein weiteres Standardlagermedium bei Alterungsstudien. Das Lagern von Kompositen in Ethanol führt jedoch zu einer deutlichen Abnahme der mechanischen Festigkeit.^{37,38} Ethanol ist ein wirksames Lösungsmittel für Dimethacrylate und kann die Matrix schwächen.^{26,33} Ethanol ist möglicherweise für die Simulation von Ernährungseffekten geeignet, beispielsweise durch bestimmte Getränke und zahnkosmetische Produkte¹⁸, aber aus Sicht der Autoren ist die klinische Relevanz der Lagerung von Restaurationsmaterialien in Ethanol über einen längeren Zeitraum fragwürdig. Eine Langzeitlagerung in Wasser ist näher an der klinischen Situation. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Wasseraufnahme als Hauptfaktor für die Materialschwächung unabhängig von den verwendeten Lagerungsmedien ist.⁸ Für polymere Materialien sollte die Mindestlagerungsdauer 30 Tage betragen. Dies wurde ebenfalls sowohl in der vorliegenden als auch in einer vorangegangenen Untersuchung von Liebermann et al.⁸ gezeigt. Alrobeigy²⁰ stellte auch eine Abnahme der Härte und des E-Moduls nach 30 Tagen für moderne polymere Komposite fest. Bürgin et al.²² fanden heraus, dass ein Lagerungszeitraum von 16 Tagen für Komposite zu kurz war. Dies unterstreicht, dass die Mindestlagerungszeit nicht unter 30 Tagen liegen sollte.

Für eine gute Abschätzung der Langzeitstabilität von dentalen Restaurationsmaterialien in der klinischen Anwendung sollten künstliche Alterungstests thermische Wechselbelastungen umfassen. Thermische Wechselbedingungen spiegeln die klinische Situation besser wider als eine isotherme Lagerung. Thermische Wechselbelastung wird häufig verwendet, um das Altern von dentalen Restaurationsmaterialien zu simulieren. In den Protokollen fehlt jedoch eine Standardisierung hinsichtlich der Anzahl der Zyklen, der Verweildauer und der Temperatur.³⁵ Temperaturen von 5–55 °C gelten als der physiologischen Situation am nächsten.³⁰ Die oben genannten Sachverhalte wurden für das Design der vorliegenden Untersuchung berücksichtigt. Mit 5–55 °C gemäß ISO-Norm und 30.000 Zyklen, repräsentiert dieses Setup eine durchschnittliche in-vivo Situation von 3 Jahren.³⁵ Da sich die Untersuchung auf den Langzeitalterungseffekt der Lagerbedingungen und den Effekt von

einer weiteren Beaufschlagung mit thermischer Wechsellast konzentrierte, wurde von einer zusätzlichen mechanischen Belastung abgesehen. Kombinierte Tests zur gleichzeitigen Simulation von Temperaturwechseln und mechanischer Belastung sind normalerweise für kürzere Testzyklen ausgelegt. Erwartungsgemäß würden kombinierte Tests die nachteiligen Auswirkungen mechanischer Beanspruchung und thermischer Wechsel sogar gegenseitig verstärken. Beispielsweise könnte eine höhere Wasseraufnahme das Resultat mechanisch induzierter Mikrorisse oder einer vergrößerten Oberfläche aufgrund mechanisch induzierter Aufrauungsprozesse sein. Eine höhere Wasseraufnahme würde möglicherweise die Polymermatrix weiter schwächen oder den hydrolytischen Abbau von Silanen verstärken. Es könnten auch durch thermische Wechselbelastung induzierte Mikrorisse auftreten, die Ursprung für eine weitere Rissausbreitung bei mechanischer Belastung sein können.

Die Martenshärte ist eine etablierte Methode zur Charakterisierung von Restaurationsmaterialien. Das Verfahren ist sensitiv für den Nachweis alterungsbedingter Oberflächendegradationen.²² Ilie et al.²⁹ stellten insbesondere fest, dass Komposite viskoelastische Körper sind, und daher repräsentiert E_T das elastische Verformungsverhalten besser als der E-Modul, der auf der Grundlage von Spannungs-Dehnungsdiagrammen berechnet wird. Da die Werte der Martenshärtemessung durch die gewählten Test-Parameter beeinflusst werden und sich diese Parameter in den veröffentlichten Studien unterscheiden, sind die Ergebnisse kaum vergleichbar.²⁵

In der aktuellen Untersuchung hat sich ein Setup für alle getesteten Materialien, die für Chairside CAD/CAM-Restaurationen verwendet werden, als universell einsetzbar erwiesen. Die Eindringtiefe betrug, wie in Bild 1 zu sehen ist, mindestens 5 μm und erfüllt somit die in der ISO-Norm³¹ gestellten Anforderungen. Gleichzeitig wurden auch keine Risse in diagonalen Verlängerungen an den Ecken des Eindrucks beobachtet. Alle Gruppen zeigten geringe Abweichungen innerhalb einer Messserie, meist im Bereich von 3–15 %, was die Eignung des gewählten Setups für die Martenshärtemessung für alle Materialien belegt, einschließlich der polymeren Komposite mit dispergierten Füllstoffen. Unter Berücksichtigung all dieser Fakten kann die Methode mit den verwendeten Parametern als gültig bewertet werden, um das Alterungsverhalten von CAD/CAM-Restaurationsmaterialien zu charakterisieren.

In dieser Untersuchung wurden Struktur- und Elementanalysen nur an Prüfkörpern durchgeführt, die keiner Alterung unterzogen wurden, mit dem Ziel, weitere Informationen zu Zusammensetzung, Füllstoffgröße, Füllstoffform und Füllstoffverteilung zu erhalten, um die Ergebnisse besser interpretieren zu können. Einige mögen argumentieren, dass die Strukturanalyse an Prüfkörpern, die einer Alterung unterzogen wurden, interessant gewesen wären, aber die Autoren erwarteten keine erkennbaren strukturellen Veränderungen.

3.2 Analyse der Bruchzähigkeit von CAD/CAM-Materialien auf Keramik- und Polymerbasis und deren Beeinflussung durch thermische Wechselbelastung

Die Nullhypothese, die besagte, dass alle getesteten CAD/CAM-Materialien vergleichbare K_{Ic} Werte aufweisen würden, musste abgelehnt werden. Die getesteten Materialklassen zeigten initial einen statistisch signifikanten Unterschied in der Bruchzähigkeit, die für Lithium-Disilikat-Keramik (IPS e.max CAD) am höchsten und für die leuzitverstärkte Glaskeramik (IPS Empress CAD) am geringsten war. Wie im Academy of Dental Materials-Leitfaden beschrieben, sind Angaben in der Literatur inkonsistent, wenn es um K_{Ic} Werte für dieselben Materialien geht. Deshalb ist es schwierig, die Bruchzähigkeitswerte aus verschiedenen Studien zu vergleichen.⁶⁶ Verfahren, die mit einem Eindruck arbeiten, neigen beispielsweise dazu, generell höhere K_{Ic} Werte zu erzeugen.⁷⁰ Da unterschiedliche Methoden zu unterschiedlichen Werten für dasselbe Material führen können, sollte die Methode zur Bestimmung der K_{Ic} Werte immer mit angegeben werden.^{63,66} Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über aktuell veröffentlichte Bruchzähigkeitswerte für auch in dieser Untersuchung inkludierte Materialien.

Table 1: Bruchzähigkeitswerte von CAD/CAM-Restaurationsmaterialien; wenn genannt, steht ini für initiale Werte und TC für Werte ermittelt nach thermischer Wechselbelastung

Material	K_{Ic} in MPa m ^{1/2}	Methode	Referenz
IPS e.max CAD	2 to 2,5	SEVNB	Herstellerinformation *
	1,8	SEVNB gemäß ISO 6872 in 3-Punkt-Biege-Setup	73
	1,79	Kerbfreie dreieckige Prismen	4
	1,67 (ini); 1,63 (TC)	Vickers Eindruck	39
	1,88	Kompakt-Zugversuch	74
IPS Empress CAD VITA Enamic	1,90 (ini); 1,88 (TC)	Vickers Eindruck	39
	1,09	SEVNB kurze Balkenprüfkörper in 3-Punkt-Biege-Setup	68
	1,72	SENB	75
	1,23 (ini); 1,02 (TC)	Vickers Eindruck	39
	1,4	SEVNB nach ISO 6872 in 3-Punkt-Biege-Setup	73
	1,0	Kompakt-Zugversuch	74
	0,88 (ini); 0,96 (30 d in Wasser gealtert)	Kerbfreie dreieckige Prismen	4
	1,2	SEVNB nach ISO 6872 in 3-Punkt-Biege-Setup	73
	2	SEVNB nach ISO 6872 in 3-Punkt-Biege-Setup	Herstellerinformation**
	1,6	SEVNB nach ISO 6872 in 3-Punkt-Biege-Setup	73
Cerasmart Lava Ultimate	1,09	SEVNB kurze Balkenprüfkörper in 3-Punkt-Biege-Setup	68
	1,29 (ini); 1,10 (TC)	Vickers Eindruck	39
	0,8	Kompakt-Zugversuch	74
	0,91 (ini); 0,99 (30 d in Wasser gealtert)	Kerbfreie dreieckige Prismen	4

* aus Wissenschaftliche Dokumentation IPS e.max® CAD

** aus 3M Lava Ultimate CAD/CAM Restorative Technical Product Profile

Bei den getesteten keramischen Materialien sowie beim Hybridmaterial und bei den CAD/CAM-Kompositen weisen die Kurven der Kraft-Weg-Diagramme auf ein für spröde Materialien typisches lineares Bruchverhalten hin. Unter statischen Testbedingungen zeigen CAD/CAM-Komposite äquivalente oder höhere Bruchlasten verglichen zu glaskeramischen CAD/CAM-Materialien.⁷¹ Jedoch

sind Komposite durch den polymeren Anteil auf einen niedrigeren E-Modul limitiert.⁷² Die Bruchzähigkeit ist durch die Polymermatrix bestimmt.

Die ermittelten Bruchzähigkeitswerte von 1,3 bis 1,5 MPa m^{1/2} für CAD/CAM-Komposite sind in demselben Bereich wie die für direkte Füllungskomposite ermittelten.⁵⁹ Wie in Tabelle 1 dargestellt, berichten andere Untersuchungen^{17,66,73-75} von einem größeren Spektrum von Bruchzähigkeitswerten für CAD/CAM-Restaurationsmaterialien. Das Bruchverhalten ist stark abhängig von der Mikrostruktur der Komposite.⁶² Die rauen Bruchflächen der CAD/CAM-Komposite deuten auf Mechanismen in den Materialien hin, die den Risswiderstand erhöhen. Dies erfolgt aber offenbar mit nur einem limitierten Effekt, da das erreichte K_{IC} Wertenniveau typisch für sehr spröde Materialien ist. Wenn die Mikrostruktur nicht gut gesteuert und die Füllstoffe nicht homogen verteilt sowie nicht gut an die Matrix angebunden sind, können die zur Verstärkung eingesetzten Füllstoffe ein Faktor zur Minderung der Festigkeiten und Zähigkeiten sein.⁵³ Während die Glaskeramiken (IPS e.max CAD and IPS Empress CAD) keine Veränderung bei der Bruchzähigkeit zeigten, verringerte sich die Bruchzähigkeit für das Hybridmaterial (VITA Enamic) und alle CAD/CAM-Komposite mit einer Ausnahme (Ambarino High-Class). Ähnliche Ergebnisse wurden von Thornton berichtet.⁷⁶ Deshalb muss die zweite Nullhypothese, dass Alterung die Bruchzähigkeit nicht beeinflusst, abgelehnt werden. Generell sind Komposite anfällig für Ermüdung.⁷⁷ Die chemische Stabilität und die Löslichkeit von Kompositen hängt insbesondere von den organischen Bestandteilen, dem Silan und der Matrixzusammensetzung ab.³⁷ Die organische Phase und die Silane (Füllstoff-Matrix Kopplungsschicht) sind hauptverantwortlich für die Verringerung der Bruchzähigkeit.³² Die Schwächung der organischen Matrix durch Wasseraufnahme beschleunigt die Rissfortschreitung.⁷⁷ Eine Korrelation von Füllstoffgehalt und Bruchzähigkeitsabfall konnte anhand der Daten dieser Untersuchung nicht belegt werden. Dies kann als Nachweis interpretiert werden, dass der Fehlermechanismus durch die organische Matrix determiniert war. Sonmez et al.⁴ berichteten ebenfalls von negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften durch thermische Wechsellast, insbesondere bei Materialien mit einer organischen Phase. Das Hybridmaterial VITA Enamic mit seinem polymerinfiltrierten Keramiknetzwerk unterschied sich im Verhalten signifikant vom Verhalten der Glaskeramiken (IPS e.max CAD and IPS Empress CAD) und zeigte nicht das stabile Verhalten nach Alterung. Man kann spekulieren, dass durch die thermische Wechselbeanspruchung Spannungen an den Grenzflächen im Netzwerk aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glaskeramikphase und polymerer Phase entstehen. Das könnte der Grund dafür sein, dass der Abfall der Bruchzähigkeit nicht von Ruse und Sadoun⁹ berichtet wurde, als sie Alterung nur über eine 30-tägige isotherme Wasserlagerung simulierten. Die Resultate dieser Untersuchung sind in guter Übereinstimmung mit denen von Sen et al.³⁹ und Sonmez et al.⁴, die ebenfalls eine Abnahme der Bruchzähigkeit von VITA Enamic nach thermischer Wechselbeanspruchung beobachteten. Basierend auf einer Mikrostrukturanalyse berichteten Sonmez et al.⁴ von vielen Defekten und Mikrorissen nach thermischer Wechselbeanspruchung. Die durchgeführte makroskopische und mikroskopische Frakturanalyse war qualitativer Natur. Sie wurde mit dem Ziel durchgeführt, herauszufinden, ob die Prüfkörper wie benötigt gebrochen sind, um nachfolgend eine korrekte und valide Berechnung der Bruchzähigkeit durchzuführen und um zu überprüfen, ob die Bruchflächen ein Sprödbbruchverhalten zeigen. Des Weiteren offenbarte die fraktographische Analyse verschiedene Mikrostrukturen und erlaubte es, mögliche zähigkeitssteigernde Mechanismen zu identifizieren. Die Analyse bestätigte, dass alle Komposite aus einer Polymermatrix mit dispers verteilten Füllstoffen aufgebaut sind. Die Unterschiede liegen in der

Größe, Form und Art der Füllstoffe. Die generell ungleichmäßige wellenförmige Topographie der Bruchflächen bei den CAD/CAM-Kompositen, welche auch von Baudin et al.⁶² beobachtet wurde, weist auf einen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismus durch Rissverlängerung hin. Auf mikrostrukturellem Niveau konnte bestätigt werden, dass Rissablenkung an Füllstoffen und Füllstoff-Clustern mit höherer Festigkeit der führende bruchzähigkeitssteigernde Mechanismus für alle CAD/CAM-Komposit Materialien war. Der beobachtete Rissverlauf führte immer durch die Polymermatrix und entlang der Füllstoff-Matrix-Grenzfläche. Das Hybridmaterial VITA Enamic zeigte eine andere Mikrostruktur an der Bruchfläche.

Die in dieser Untersuchung verwendete SEVNB-Methode kann als geeignet bewertet werden, um die Bruchzähigkeit zu messen und um fraktographische Untersuchungen an den Bruchflächen dentaler CAD/CAM-Restaurationsmaterialien durchzuführen. Generell kann man festhalten, dass definierte Anrisse bei kleinen Prüfkörpergeometrien und spröden Materialien, wie bei dieser Untersuchung, sehr schwierig zu steuern und zu realisieren sind. Das Einbringen künstlicher Kerben für Methoden wie SEVNB sind zwar Stand der Technik geworden,⁶⁰ die kleinen Blockgrößen der Materialien für die Chairside-Anwendung zwingen die Forscher aber zur Miniaturisierung, was die Biegetests wiederum komplexer werden lässt, da exakt angepasste Halterungen und Auflagen nötig sind und man beim Präparieren der Prüfkörper besonders vorsichtig vorgehen muss. Wie es für die SEVNB-Methode bereits bekannt war,⁶³ kann diese Untersuchung bestätigen, dass eine Miniaturisierung möglich ist. In der Prüfkörperherstellung wurden allerdings Unterschiede zwischen den Materialien beobachtet. Die zwei getesteten Glaskeramiken (IPS e.max CAD and IPS Empress CAD) tendierten zu Kantenausbrüchen, wie es auch Awada und Nathanson in ihrer Untersuchung über die Kantenqualität von CAD/CAM-Materialien berichten, in der sowohl polymere Komposite als auch IPS Empress CAD untersucht wurden.⁵¹ Verglichen mit den getesteten Kompositen neigte das Hybridmaterial VITA Enamic ebenfalls zu Kantenausbrüchen und zum Frakturieren während der Präparation. VITA Enamic zeigte ein typisches Verhalten von Glaskeramiken. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit Kantenbruchfestigkeits- und Bruchzähigkeitswerten, die von Argyrou et al.⁷⁸ veröffentlicht wurden. Die Tendenz zu Kantenausbrüchen von Glaskeramiken und dem Hybridmaterial kann mit der Mikrostruktur und der Zusammensetzung erklärt werden. Die genannten Materialien, die zu Kantenausbrüchen neigten, haben keinen oder einen nur sehr geringen polymeren Anteil und zeigen überdies eine höhere Oberflächenhärte und einen höheren Eindringmodul.⁷⁹ Dies kann zur schlechteren Bearbeitbarkeit dieser Materialien bei der Prüfkörperpräparationen beigetragen haben.

Die SEVNB-Methode ist eine der bestbeschriebenen und zuverlässigen Methoden und wurde für dentale Keramiken in der ISO 6872 standardisiert.^{67,69} Trotz der Tatsache, dass die Methode als reproduzierbar bewertet wird, variieren die publizierten Werte drastisch. Das kann an gewollten (z.B. 3-Punkt oder 4-Punkt Biegetest) und ungewollten (z.B. Schwierigkeiten bei der V-Kerbung) Variationen des Testsetups liegen.^{66,69} Das inhärente Risiko der Testmethode ist, dass größere Kerbradien der künstlich eingebrachten Kerbe zu einer Überschätzung der Bruchzähigkeit führen. Auf der anderen Seite können bei der Kerbung induzierte Risse auch zum Unterschätzen der wahren Bruchzähigkeit führen.⁶³ Der Kerbradius, der durch Politur erreicht werden kann, variiert zwischen den Materialien und ist abhängig von deren Mikrostruktur. Um valide Werte zu ermitteln, müssen die Kerbradien kleiner als die Mikrostrukturen des Materials sein.⁶³ Die in dieser Untersuchung erzielten Kerbradien variierten nur gering und alle Radien waren im Bereich unter 20 µm, was unterhalb des empfohlenen Limits von 30 µm für Komposite liegt, wie von Ilie et al.⁶⁰ beschrieben,

aber größer als die Füllstoffe in den Kompositen und größer als die feinkörnigen Lithium-Disilikat- und Leuzitkristallite sind. Dies stellt eine Limitation der SEVNB-Methode im Allgemeinen dar. Eine andere Limitation dieser Untersuchung ist, dass keine vorherige Power-Analyse durchgeführt wurde, um die nötige Fallzahl zu bestimmen. Die Anzahl von 10 gültigen Prüfungen pro Gruppe wurde unter Berücksichtigung der Resultate anderer Studien^{74,4}, die Bruchzähigkeiten von dentalen CAD/CAM-Materialien bestimmt haben, analog zu denen gewählt. Eine Pilotstudie wurde nicht durchgeführt.

Wegen der hohen Tiefenschärfe ist die konfokale Laser Scanning-Mikroskopie prädestiniert für das Messen von Kerbtiefen und für fraktographische Analysen von rauen und gebogenen Bruchflächen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, hoch aufgelöste dreidimensionale topographische Bilder aufzunehmen. Zudem lassen sich anhand der Daten auch Rauigkeits- und Höhenprofilmessungen durchführen, was hilfreich für die Visualisierung und Interpretation der Bruchmuster ist.⁵³

Fraktographische Analysen von dentalen CAD/CAM-Materialien sind herausfordernd. Durch ihren mikrostrukturellen Aufbau sind Komposite, Lithium-Disilikat und feldspatbasierte Keramiken schwierig zu analysieren.^{53,80} Die mikrostrukturelle Rauheit überdeckt die Bruchmuster.⁵³

Insgesamt sind die Methoden und das Setup der Untersuchung von den Autoren als valide bewertet. Um ein komplettes Bild über das Materialverhalten unter klinischen Bedingungen zu erhalten, sind weitere Untersuchungen notwendig. Thermische Wechselbedingungen und Feuchtigkeit sind nicht die einzigen Faktoren, die zu Alterung von CAD/CAM-Restaurationsmaterialien unter klinischen Bedingungen führen.

3.3 Einfluss der künstlichen Alterung durch thermische Wechselbelastung auf die Kantenbruchstabilität und die Martenshärte verschiedener CAD/CAM-Restaurationsmaterialien

Das Ziel der Untersuchung war, das mechanische Verhalten und das Bruchverhalten von CAD/CAM-Restaurationsmaterialien durch Messung von Martenshärte und Kantenbruchstabilität unter Verwendung von Eindringmethoden zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigten statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Materialien. Darum wurde die erste Nullhypothese abgelehnt. Die getesteten Materialien wurden durch thermische Wechselbelastung unterschiedlich beeinflusst. Die beobachteten Unterschiede waren statistisch signifikant und die zweite Nullhypothese wurde ebenfalls zurückgewiesen. Die dritte Nullhypothese, dass die Kantenbruchstabilität (ECR_{pl}) unter Berücksichtigung des ursprünglichen Druckpunkts berechnet und die Kantenbruchstabilität (ECR_{md}) unter Berücksichtigung der maximalen Chippingtiefe berechnet zu gleichen Schlussfolgerungen führen, wurde akzeptiert. ECR_{pl} und ECR_{md} führten zu einer vergleichbaren Materialrangfolge: ECR_{pl} : $EC < VE < EM < LU < CS < BC$; ECR_{md} : $EC < VE < EM = LU < CS < BC$

Die Kantenbruchstabilität, die die Bruchzähigkeit eines Materials repräsentiert, wies eine inverse Korrelation zur Martenshärte auf. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Quinn et al.⁹¹ überein, die eine negative Korrelation von Härte und Kantenbruchstabilität für dentale Kompositmaterialien fanden. Da der Abstand vom Belastungspunkt zur Kante gering war (0,3 mm), war die benötigte Kraft bis zum Bruch eher gering. Dies war gemäß Ereifej et al.¹⁰² und Quinn⁵³ zu erwarten. Pfeilschifter et al.⁸⁹ berichteten über ähnliche Ergebnisse, als sie verschiedene CAD/CAM-Restaurationsmaterialien auf Kompositbasis testeten.

Das in dieser Untersuchung ermittelte Kantenbruchverhalten war abhängig vom Material. Pfeilschifter et al.⁸⁹ berichteten wiederum ähnliche Ergebnisse und beschrieben ebenfalls unterschiedliche Kräfte zum Erzeugen von Kantenausbrüchen für verschiedene polymere CAD/CAM-Restaurationsmaterialien. Die Kantenbruchstabilität wird als direkt korrelierend zur Bruchzähigkeit angesehen.⁸⁸ Petit et al.⁹⁶ berichteten über eine gute Übereinstimmung von Bruchzähigkeitswerten bestimmt mittels Kantenbruchtests und Werten ermittelt mit der SEVNB-Methode. Die von Hampe et al.⁸² berichtete vergleichbare Rangfolge derselben Materialien gemäß Bruchzähigkeit ermittelt nach SEVNB-Methode bestätigt das ebenfalls. Kantenbruchstabilitätsmessungen scheinen selektiver indikativ für Materialunterschiede als Bruchzähigkeitsmessungen zu sein. Es kann geschlussfolgert werden, dass kleinere Unterschiede im Bruchverhalten der Materialien eher mit Kantenbruchstabilitätsbewertungen anstelle von Bruchzähigkeitsbewertungen bestimmt werden können. Berücksichtigt man die Resultate dieser Untersuchung kann ebenfalls geschlussfolgert werden, dass die Form und Größe der Bruchstücke typisch für das jeweilige Material sind, wie es auch von Quinn⁵³ beschrieben wurden. Die Größe der entstehenden Bruchstücke ist klinisch relevant für die marginale Integrität.

Die Martenshärteresultate dieser Untersuchung offenbaren Unterschiede zwischen Glaskeramik, Hybridmaterial mit keramischem Netzwerk und Kompositen mit dispers verteilten Füllstoffen. Das Hybridmaterial (VITA Enamic) hat eine höhere Martenshärte und die Kontrollgruppe der Glaskeramik (IPS Empress CAD) hat die höchsten Martenshärtewerte. Die polymeren Komponenten bei den Kompositen führten im Ergebnis zu viel niedrigeren Martenshärten als für die Glaskeramik ermittelt.⁷² Die Komposite zeigten leichtes Kriechen unter Belastung. Die Kraft-Weg-Kurven von VITA

Enamic (Hybridmaterial) und IPS Empress CAD (Glaskeramik) ohne Plateau deuten auf praktisch kein Kriechen unter Eindrucklast hin.

Da die Kantenbruchstabilität ein volumenbasierter und die Martenshärte ein oberflächenbezogener Parameter ist, ist es interessant zu ermitteln, ob der Einfluss der Alterung mit beiden Methoden bestimmt werden kann. Vergleicht man die Martenshärtewerte vor und nach thermischer Wechselbeanspruchung zeigen alle Materialien einen statistisch signifikanten Abfall. Dies ist konsistent zu Aussagen von Sonmez et al.⁴, die über einen schädlichen Effekt von thermischer Wechselbeanspruchung, insbesondere bei CAD/CAM-Materialien mit einer organischen Phase berichteten. Die Kantenbruchstabilität der Komposite war ebenfalls in allen Fällen negativ durch thermische Wechselbeanspruchung beeinflusst, während die Glaskeramik und das Hybridmaterial unbeeinflusst blieben.

Ursprünglich für extrem spröde Materialien entwickelt, wurde die Eignung der Methode mittlerweile für Polymethylmethacrylate und Komposit-Restaurationsmaterialien durch Quinn et al.^{90,91} nachgewiesen. Allerdings erschweren Variationen in den Testdesigns, wie Eindringkörper und Kantenabstand, die Vergleichbarkeit.⁹³ Die Verwendung von Rockwell und Vickers Eindringkörpern sind üblich. Vickers Eindringkörper erfordern höhere Kräfte, um Kantenausbrüche zu erzeugen, aber mit deren Verwendung ist auch eine feinere Unterscheidung möglich.⁹⁴ Der Abstand von 0,5 mm wie er willkürlich durch Watts et al.⁸³ definiert wurde, wird als klinisch relevanter angesehen als größere Abstände.¹⁰¹ In der aktuellen Untersuchung wurde eine geringe Distanz von 0,3 mm gewählt, um die Streuung und die nötige Kraft zu reduzieren.⁹¹ Wenn ein Material besser als ein anderes bei dieser Distanz performt, wird es auch einen größeren Widerstand gegen Kantenbrüche bei anderen Distanzen zeigen. Wie von Quinn et al. formuliert, werden alle gezogenen Schlussfolgerungen auf Basis dieser Experimente unabhängig vom gewählten Kantenabstand vergleichbar sein.

Um die geeignete Testgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden Vorversuche zur Kantenbruchstabilität durchgeführt. Konsistent zu Quinn et al.⁹¹ konnte kein Geschwindigkeitseffekt beobachtet werden. Anhand der Vorversuche wurde eine Geschwindigkeit von 10 mm/min als am besten geeignet angesehen. Die Maschinenverzögerung bevor der Eindringkörper nach der Detektion des Kantenbruchs wieder zurückgezogen wurde, war akzeptabel gering. Das Risiko die Kantenbruchstabilität zu überschätzen war dadurch niedrig. Des Weiteren wurde die hohe Prüfgeschwindigkeit gegenüber langsameren bevorzugt, um plastische Deformation bei den Materialien mit polymerem Anteil zu vermeiden. Als Quinn et al.⁹⁰ die Eignung der Kantenbruchstabilitätsmethode für dentale Polymermaterialien bewertet haben, haben sie ebenfalls die mit ihrem Testgerät schnellste Prüfgeschwindigkeit gewählt. Die von Quinn et al.⁹⁰ ermittelten Kantenbruchstabilitätswerte für Lava Ultimate, die ebenfalls mit einem Vickers Eindringkörper, aber mit einer geringeren Prüfgeschwindigkeit bestimmt wurden, sind vergleichbar mit den Ergebnissen dieser Arbeit für dasselbe Material. Das bestätigt die Eignung der gewählten Prüfgeschwindigkeit und des gesamten experimentellen Setups mit dem Martenshärte-Messgerät die Kantenbruchstabilität zu ermitteln.

Als Limitation dieser Untersuchung kann die nicht in allen Fällen gleichmäßige Form der Chippings genannt werden. Die Form variierte. Dies deutet auf eine Richtungsabweichung der Prüfkraft von der Normalkraft hin. Wie von Quinn et al.⁵³ beschrieben, geht eine Formänderung der Chippings mit der Angulation der aufgetragenen Kraft einher. Das Ausmaß der Varianz ist mit der Qualität der Prüfkörperpräparation verbunden.

Zusammengefasst betrachtet können die Eindringmethoden als valide bewertet werden. Sie stellen einen effektiven Weg der Charakterisierung von Eigenschaften an der Materialoberfläche sowie des Bruchverhaltens an kleinen Prüfkörpern dar. Beide Methoden scheinen selektiv genug zu sein, um mögliche Änderungen im Materialverhalten nach Alterung durch thermische Wechselbelastung zu detektieren.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen konnten dazu beitragen weiterführende Erkenntnisse zum Alterungsverhalten von dentalen CAD/CAM-Restaurationsmaterialien zu gewinnen. Neben Methoden zur Quantifizierung bestimmter Eigenschaften und deren Änderung durch Alterung kamen unterstützend qualitative Methoden zur Anwendung. Die genutzten Methoden waren geeignet, um mechanische Eigenschaften und das Bruchverhalten unterschiedlicher Materialklassen zu bestimmen. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Materialien in unterschiedlichem Maße von Alterung beeinflusst sind. CAD/CAM-Restaurationsmaterialien mit einem polymeren Anteil unterliegen Alterungsprozessen deutlich mehr als keramische Materialien.

In der ersten Untersuchung wurden mit der Martenshärte und dem Eindringmodul Eigenschaften analysiert, die an der Materialoberfläche ermittelt werden und daher besonders indikativ für eine Beurteilung extrinsischer Einflüsse auf das Material sind. Um langsame diffusionsgesteuerte Alterungsprozesse abzubilden, wurden die Materialien einer Langzeitlagerung bei erhöhten Temperaturen in Wasser unterzogen, bevor sie mit einer thermischen Wechsellast beaufschlagt wurden. Die Martenshärte und der Eindringmodul waren sehr verschieden und abhängig von der Materialklasse. Weder das getestete Hybridmaterial, das aus interpenetrierenden Keramik- und Polymernetzwerken besteht, noch die Komposite erreichten das hohe Wertenniveau der Keramiken – weder initial noch nach Alterung. Es stellte sich heraus, dass alle Materialien mit einem polymeren Anteil durch Wasserlagerung mechanisch geschwächt wurden, die Werte für Martenshärte und Eindringmodul verringerten sich bereits nach einem Monat Lagerung und zeigten sich über die weitere Lagerung stabil. Dies spricht für eine Sättigung in der Wasseraufnahme in den oberflächennahen Bereichen. Einige Materialien reagierten besonders empfindlich auf die nachfolgende Beaufschlagung mit thermischer Wechsellast und zeigten niedrigere Martenshärte- und niedrigeren Werte für den Eindringmodul.

Für die zweite Untersuchung wurde eine Methode aus der Bruchmechanik gewählt, da es sich bei allen getesteten CAD/CAM-Restaurationsmaterialien um spröde Werkstoffe handelt, deren mechanische Leistungsfähigkeit besser durch das Bruchverhalten als mit Festigkeitswerten charakterisiert werden kann. Die Bruchzähigkeit wurde mit der SEVNB-Methode aus der Linear-Elastischen-Bruchmechanik bestimmt. Ergänzt wurde die quantitative Analyse mit qualitativen Bruchanalysen. Die ermittelten Bruchzähigkeiten waren jeweils typisch für die Materialklassen. Mit einer Ausnahme sanken bei allen Materialien mit einem polymeren Anteil die Bruchzähigkeiten nach Alterung durch thermische Wechselbelastung. Im Gegensatz dazu zeigten beide Glaskeramiken – Lithium-Disilikat-Keramik und leuzitverstärkte Glaskeramik – ein stabiles Verhalten vor und nach Alterung.

Die Auswahl eines geeigneten Restaurationsmaterials basierend auf dem Bruchverhalten ist entscheidend für die marginale Integrität der Versorgung. Für dentale CAD/CAM-Restaurationsmaterialien sind nur wenige Informationen zur Kantenstabilität verfügbar. Deshalb wurde in der dritten Untersuchung die Kantenbruchstabilität als einfache Methode zur Bestimmung des Bruchverhaltens gewählt. Für diese Untersuchung kam erstmals das Martenshärtegerät zur Anwendung. Die Methode hierfür wurde vor der Untersuchung erarbeitet. Ergänzt wurden die Untersuchungen wiederum mit Bruchanalysen. Die Martenshärte wurde ebenfalls an denselben Prüfkörpern ermittelt. Alle getesteten CAD/CAM-Restaurationsmaterialien zeigten ein sprödes Bruchverhalten, allerdings variierten sowohl die Martenshärte als auch die Kantenbruchstabilität von

Material zu Material. Die Glaskeramik (Kontrollgruppe) zeigte die höchsten Werte für die Martenshärte gefolgt vom Hybridmaterial, das aus interpenetrierenden Keramik- und Polymernetzwerken besteht. Die Kantenbruchstabilitätswerte zeigten eine gegensätzliche Rangfolge der Materialien, wobei die Komposite die höchsten Werte zeigten. Die Alterung durch thermische Wechselbeanspruchung beeinflusste alle Materialien. Besonders ausgeprägt war die Änderung der Kantenbruchstabilität bei den CAD/CAM-Kompositen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen belegen, dass die Materialien teilweise ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigen, obwohl sie für dieselbe Anwendung und gleiche Indikationen freigegeben sind. Weiterführende Untersuchungen sind empfehlenswert, um die Leistungsfähigkeit in der klinischen Anwendung besser abschätzen zu können. Neben den mechanischen Eigenschaften und dem Bruchverhalten sind auch Aspekte wie optische Eigenschaften, Verschleißverhalten und Befestigungsmöglichkeiten für eine umfassende Bewertung zu beleuchten.

Summary and Outlook

The investigations carried out have helped to gain further insight into the aging behavior of dental CAD / CAM materials. In addition to methods for the quantification of specific properties and their change by aging, qualitative methods were applied. The methods used were suitable for determining mechanical properties and the fracture behavior of different material classes. It was also revealed that the materials are affected by aging to varying degrees. CAD / CAM materials with a polymeric content are more prone to aging effects than ceramic materials.

In the first study, Martens hardness and the indentation modulus were analyzed. Both properties are determined on the surface of the material and are therefore particularly indicative for an assessment of extrinsic influences on the material. To investigate slow diffusion-controlled aging processes, the materials were subjected to long-term storage in water at elevated temperatures before being subjected to thermal cycling. Martens hardness and indentation modulus were very different among the materials and dependent on the material class. Neither the tested hybrid material nor the composites achieved the high value level of the ceramics – neither initially nor after aging. It turned out that all materials with a polymer content were mechanically weakened by water storage. Martens hardness and indentation modulus values dropped after one month of water storage and were stable afterwards. This indicates a saturation of water absorption close to the surface. Some materials were particularly sensitive to the subsequent thermal cycling and showed lower Martens hardness and indentation modulus values.

For the second study, a fracture mechanics approach was chosen since all CAD / CAM materials tested were brittle materials whose mechanical performance is better characterized by fracture behavior than strength values. The fracture toughness was determined using the SEVNB method of the linear elastic fracture mechanics concept. The quantitative analysis was supplemented with qualitative fracture analyzes. The determined fracture toughness was typical for each material class. With one exception, the fracture toughness of all materials containing polymers decreased after aging due to thermal cycling. In contrast, both glass ceramics – lithium disilicate ceramic and leucite-reinforced glass ceramic – showed a constant behavior before and after aging.

The selection of a suitable restorative material based on fracture behavior is critical to the marginal integrity of a restoration. For dental CAD / CAM restorative materials, little information on edge

stability is available. Therefore, in the third study, the edge chipping resistance was chosen as a simple method for determining the fracture behavior. For the first time, the Martens hardness device was used for this kind of measurement. The method applied with the Martens hardness device has been developed upfront for the study. The examinations were supplemented with fracture surface analyzes. Martens hardness was also determined on the same test specimens. All tested CAD / CAM materials showed a brittle fracture behavior, however Martens hardness and edge chipping resistance varied between the materials. The glass-ceramic (control group) showed the highest Martens hardness values followed by the hybrid material, which consists of interpenetrating ceramic and polymer networks. The edge chipping resistance values showed an opposite ranking of the materials, with the composites showing the highest values. Aging by thermal cycling affected all materials. Particularly pronounced was the change of edge chipping resistance for the group of CAD / CAM composites.

Although they are released for the same application and the same indications, the results of the studies reveal that the materials sometimes behave differently. Further investigations are recommended in order to enhance the predictability of the material's performance in the clinical environment. In addition to the mechanical properties and the fracture behavior, aspects such as optical properties, wear behavior and cementation options should also be considered for a comprehensive evaluation.

5 Literaturverzeichnis

1. Lambert H, Durand J-C, Jacquot B, Fages M (2017) Dental biomaterials for chairside CAD/CAM: state of the art. *J Adv Prosthodont* 9:486-495.
2. van Noort R (2012) The future of dental devices is digital. *Dent Mater*.28:3-12.
3. Miyazaki T, Hotta Y, Kunii J, Kuriyama S, Tamaki Y (2009) A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from years of experience. *Dent Mater J* 28:44-56.
4. Sonmez N, Gultekin P, Turp V, Akgungor G, Sen D, Mijiritsky E (2018) Evaluation of five CAD/CAM materials by microstructural characterization and mechanical tests: a comparative in vitro study. *Biomed Cent Oral Health* 18:5.
5. Ho GW, Matinlinna JP (2011) Insights on ceramics as dental materials. Part I: ceramic material types in dentistry. *Silicon* 3:109-115.
6. Mangani F, Marini S, Barabanti N, Preti A, Cerutti A (2015) The success of indirect restorations in posterior theeth: a systematic review of literature. *Minerva Stomatol* 64:231-240.
7. Mainjot AK, Dupont NM, Oudkerk JC, Dewael TY, Sadoun MJ (2016) From Artinasal to CAD-CAM Blocks: state of the art of indirect composites. *J Dent Res* 95:487-495.
8. Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, Scherer H, Löffler P, Roos M, Stawarczyk B (2016) Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. *J Prosthet Dent* 115:321-328.
9. Ruse ND & Sadoun MJ (2014) Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications *Journal of Dental Research* 93:1232-1234.
10. Horvath SD, Spitznagel FA, Gierthmühlen PC (2016) Hybridmaterialien – Indikation und Bewährung. *Zahnärztliche Mitt* 106:56-62.
11. Borges MA, Matos IC, Mendes LC, Gomes AS, Miranda MS (2011) Degradation of polymeric restorative materials subjected to a high caries challenge. *Dent Mater* 27:244-242.
12. Stawarczyk B, Ender A, Trottmann A, Özcan M, Fischer J, Hämmerle CH (2012) Load-bearing capacity of CAD/CAM milled polymeric three-unit fixed dental prostheses: effect of aging regimens. *Clin Oral Investig* 16:1669-77.
13. Wendler M, Belli R, Petschelt A, Mevec D, Harrer W, Lube T, Danzer R, & Lohbauer U (2017) Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing *Dent Mater* 33:99-109.
14. Bernardo M, Luis H, Martin MD, Leroux BG, Rue T, Leitao J, et al. (2007) Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posterior restorations placed in a randomized clinical trial. *J Am Dent Assoc* 138:775-783.
15. Ferracane JL (2013) Resin-based composite performance: are there some things we can't predict. *Dent Mater* 29:51-8.
16. Da Rosa Rodolpho PA, Cenci MS, Donassollo TA, Loguercio AD, Demarco FF (2006) A clinical evaluation of posterior composite restorations: 17-year findings. *J Dent* 34:427-35.

17. Heintze SD, Ilie N, Hickel R, Reis A, Loguercio A, Rousson V. (2017) Laboratory mechanical parameters of composite resin and their relation to fractures and wear in clinical trials – A systematic review. *Dent Mater* 33:e101-e114.
18. Al Badr RM, Hassan HA (2017) Effect of immersion in different media on the mechanical properties of dental composite resins. *Int J Appl Dent Sci* 3:81-88.
19. Almeida G (2010) The effect of mouthrinses on salivary sorption, solubility and surface degradation of a nanofilled and a hybrid resin composite. *Oper Dent* 35:105-111.
20. Alrobeigy NA (2017) Mechanical properties of contemporary resin composites determined by nanoindentation. *Tanta Dent J* 14:129-138.
21. Bhandari NL, Lach R, Grellmann W, Adhikari R (2012) Depth-dependent indentation microhardness studies of different polymer nanocomposites. *Macromol Symp* 315:44-51.
22. Bürgin S, Rohr N, Fischer J (2017) Assessing degradation of composite resin cements during artificial aging by Martens hardness. *Head Face Med* 13:9.
23. Chicot D, Tricoteaux A (2010) In: Wunderlich, Wilfried (Ed.), *Mechanical Properties of Ceramic by Indentation: Principle and Applications*, Ceramic Materials.
24. IntechOpen Limited, London, UK (Available from):
(<https://www.intechopen.com/books/ceramic-materials/mechanical-properties-of-ceramic-by-indentation>).
25. Czichos H, Saito T, Smith LE (2011) *Springer Handbook of Metrology and Testing*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 381.
26. De Moraes PI (2014) A comparative effect of mouthwashes with different alcohol concentrations on surface hardness, sorption and solubility of composite resins. *Oral Health Dent Manag* 13:502–506.
27. Donovan TE (2008) Factors essential for successful all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc* 139:14S-18S.
28. Greaves GN, Greer AL, Lakes RS, Rouxel T (2011) Poisson's ratio and modern materials. *Nat Mater* 10:823-837.
29. Ilie N, Kunzelmann KH, Hickel R (2005) Investigation on material properties of resin composites. *Dtsch Zahnärztl Z* 60:321-334.
30. International Organization for Standardization. ISO/TR11405:1994. *Dental Materials – Guidance on testing of adhesion to tooth structure*. Geneva: International Organization for Standardization; 1994. Available at: <http://www.iso.org/iso/store.htm>
31. International Organization for Standardization. ISO 14577-1:2002. *Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and material parameters. Part 1. Test method*. Geneva: International Organization for Standardization; 2002. Available at: <http://www.iso.org/iso/store.htm>.
32. Lohbauer U, Belli R, & Ferracane JL (2013) Factors involved in mechanical fatigue degradation of dental resin composites. *J Dent Res* 92:584-591.

33. Miranda DdA (2011) Effects of mouthwashes on Knoop hardness and surface roughness of dental composites after different immersion times. *Braz Oral Res* 25:168-173.
34. Mörmann WH, Stawarczyk B, Ender A, Sener B, Attin T, Mehl A (2013) Wear characteristics of current aesthetic dental restorative CAD/CAM materials: two-body wear, gloss retention, roughness and Martens hardness. *J Mech Behav Biomed Mater* 20:113-125.
35. Morresi AL, D'Amarino M, Capogreco M, Gatto R, Marzo G, D'Arcangelo C, & Monaco A (2014) Thermal cycling for restorative materials: Does a standardized protocol exist in laboratory testing? A literature review. *J Mech Behav Biomed Mater* 29:295-308.
36. Munchow EA, Ferreira AC, Machado RM, Ramos TS, Rodrigues-Junior SA, Zanchi CH (2014) Effect of acidic solutions on the surface degradation of a microhybrid composite resin. *Braz Dent J* 25:321-326.
37. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, Leprince JG (2016) Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dent Mater* 32:1586-1599.
38. Schmidt C, Ilie N (2012) The mechanical stability of nano-hybrid composites with new methacrylate monomers for matrix composition. *Dent Mater* 28:152-159.
39. Sen D, Sonmez N, Ceren N, & Turp V (2015) Microstructural characterization and mechanical evaluation of five different CAD/CAM materials *Dent Mater* 31:e2.
40. Shadad SA, McCabe JF, Bull S, Rusby S, Wassell RW (2007) Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dent Mater* 23:1079-1085.
41. Stawarczyk B, Özcan M, Trottmann A, Schmutz F, Roos M, Hämmerle C (2013) Two-body wear rate of CAD/CAM resin blocks and their enamel antagonists. *J Prosthet Dent* 109:325-332.
42. Stawarczyk B, Liebermann A, Eichberger M, Güth JF (2015) Evaluation of mechanical and optical behavior of current esthetic dental restorative CAD/CAM composites. *J Mech Behav Biomed Mater* 55:1-11.
43. Ullner C (2017) Die Reihe DIN EN ISO 14577 – Erste weltweit akzeptierte Normen für die instrumentierte Eindringprüfung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Source: https://www.tib.eu/en/search/id/tema%3ATEMA20050204849/Die-Reihe-DIN-EN-ISO-14577-Erste-weltweit-akzeptierte/?Tx_tibsearch_search%5Bsearchspace%5D=tn, 02/12/17.
44. Wendler M, Belli R, Valladares D, Petschelt A, Lohbauer U (2018) Chairside CAD/CAM materials. Part 3: cyclic fatigue parameters and lifetime predictions. *Dent Mater* 34:910-921.
45. Zhou X, Wang S, Peng X, Hu Y, Ren B, Li M, Hao L, Feng M, Cheng L, Zhou X (2018) Effects of water and microbial-based aging on the performance of three dental restorative materials. *J Mech Behav Biomed Mater* 80:42-50.
46. Alhazzawi TF (2016) Advancements in CAD/CAM technology: Options for practical implementation *J Prosthodont Res* 60:72-84.
47. Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, & Kobayashi T (2013) Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res* 57:208-216.

48. Harada A, Nakamura K, Kanno T, Inagaki R, Örtengren U, Niwano Y, Sasaki K, & Egusa H (2015) Fracture resistance of computer-aided design/computer-aided manufacturing-generated composite resin-based molar crowns. *Eur J Oral Sci* 123:122-129.
49. Miwa A, Kori H, Tsukiyama Y, Kuwatsuru R, Matsushita Y, & Koyano K (2016) Fit of e.max crowns fabricated using conventional and CAD/CAM technology: A comparative study. *INT J PROSTHODONT* 29:602-607.
50. Fasbinder DJ (2010) Materials for chairside CAD/CAM restorations. *Compend Contin Educ Dent* 31:702-709.
51. Awada A & Nathanson D (2015) Mechanical properties of resin-ceramic CAD/CAM restorative materials. *J Prosthet Dent* 114:587-593.
52. Chavali R, Nejat AH, & Lawson NC (2017) Machinability of CAD-CAM materials. *J Prosthet Dent* 118:194-199.
53. Quinn GD (2016) *Fractography of Ceramics and Glasses* National Institute of Standards and Technology. Washington, DC. p. 10-31, 4-40, 4-42
54. Gale MS & Darvell BW (1999) Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *J Dent* 27:89-99.
55. Belli R, Geinzer E, Muschweck A, Petschelt A, & Lohbauer U (2014) Mechanical fatigue degradation of ceramics versus resin composites for dental restorations. *Dent Mater* 30:424-432.
56. Shah MB, Ferracane JL, & Kruzic JJ (2009) R-curve behavior and toughening mechanisms of resin based dental composites: Effects of hydration and post-cure heat treatment. *Dent Mater* 25:760-770.
57. Münchow EA, Ferreira AC, Machado RM, Ramos TS, Rodrigues-Junior SA, & Zanchi CH (2014) Effect of acidic solutions on the surface degradation of a microhybrid composite. *resin Braz Dent J* 25:321-326.
58. Nagata K, Garoushi S, Vallittu PK, Wakabayashi N, Takahashi H, & Lassila LVJ (2016) Fracture behavior of single-structure fiber-reinforced composite restorations. *Acta Biomater Odontol Scand* 2:118-124.
59. Ilie N, Hickel R, Valceanu AS, & Huth KC (2012) Fracture toughness of dental restorative materials. *Clin Oral Investig* 16:489-498.
60. Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, Stansbury JW, Cadenaro M, & Ferracane JL (2017) Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties *Dent Mater* 33:880-894.
61. Taylor D (2018) Measuring fracture toughness in biological materials. *J Mech Behav Biomed Mater* 77:776-782.
62. Baudin C, Osorio R, Toledano M, & de Aza S (2009) Work of fracture of a composite resin: Fracture-toughening mechanisms. *J Biomed Mater Res* 89A:751-758.

63. Cesar PF, Bona AD, Scherrer SS, Tholey M, van Noort R, Vichi A, Kelly R, & Lohbauer U (2017) ADM guidance—Ceramics: Fracture toughness testing and method selection *Dent Mater* 33:575-584.
64. Shah MB, Ferracane JL, & Kruzic JJ (2009) R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. *J Mech Behav Biomed Mater* 2:502-511.
65. Zhu X-K & Joyce JA (2012) Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization. *Eng Fract Mech* 85 1-46.
66. Belli R, Wendler M, Zorzin JJ, & Lohbauer U (2018) Practical and theoretical considerations on the fracture toughness testing of dental restorative materials. *Dent Mater* 34:97-119.
67. International Organization for Standardization. ISO 6872:2015. Dentistry – Ceramic materials. Geneva: International Organization for Standardization; 2015. Available at: <http://www.iso.org/iso/store.htm>
68. Della Bona A, Corazza PH, & Zhang Y (2014) Characterization of a polymer-infiltrated ceramic-network material *Dent Mater* 30:564-569.
69. Mese A, Palamara JEA, Bagheri R, Fani M, & Burrow MF (2016) Fracture toughness of seven resin composites evaluated by three methods of mode I fracture toughness (K_{Ic}). *Dent Mater* 35:893-899.
70. Sinavart P, Anunmana C, & Muanjit T (2016) Simplified method for determining fracture toughness of two dental ceramics. *Dent Mater J* 35:76-81.
71. Chen C, Trindade FZ, de Jager N, Kleverlaan CJ, & Feilzer AJ (2014) The fracture resistance of a CAD/CAM resin nano ceramic (RNC) and a CAD ceramic at different thicknesses. *Dent Mater* 30:954-962.
72. Dejak B, Mlotkowski A, & Langot C (2012) Threedimensional finite element analysis of molars with thinwalled prosthetic crowns made of various materials. *Dent Mater* 28:433-441.
73. Goujat A, Abouelleil H, Colon P, Jeannin C, Pradelle N, Seux D, & Grosogeat B (2018) Mechanical properties and internal fit of 4 CAD-CAM block materials. *J Prosthet Dent* 119:384-389.
74. Badawy R, El-Mowafy O, & Tam LE (2016) Fracture toughness of chairside CAD/CAM materials—Alternative loading approach for compact tension test. *Dent Mater* 32:847-852.
75. He LH & Swain M (2011) A novel polymer infiltrated ceramic dental material. *Dent Mater* 27:527-534.
76. Thornton I (2014) Mechanical properties of dental resin composite CAD/CAM blocks (T). University of British Columbia; Retrieved online January 19, 2018 from: <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/24/items/1.0167584>
77. Belli R, Petschelt A, & Lohbauer U (2014) Are linear elastic material properties relevant predictors of the cyclic fatigue resistance of dental resin composites? *Dent Mater* 30:381-391.
78. Argyrou R, Thompson GA, Cho S-H, & Berzins DW (2016) Edge chipping resistance and flexural strength of polymer infiltrated ceramic network and resin nanoceramic restorative materials. *J Prosthet Dent* 116:397-403.

79. Hampe R, Lümkmann N, Sener B, & Stawarczyk B (2018) The effect of artificial aging on Martens hardness and indentation modulus of different dental CAD/CAM restorative materials. *J Mech Behav Biomed Mater* 86:191-198.
80. Scherrer SS, Lohbauer U, Della Bona A, Vichi A, Tholey MJ, Kelly JR, van Noort R, & Cesar PF (2017) ADM guidance – Ceramics: Guidance to the use of fractography in failure analysis of brittle materials. *Dent Mater* 33:599-620.
81. Belli R, Wendler M, de Ligny D, Cicconi MR, Petschelt A, Peterlik H, et al. (2017) Chairside CAD-CAM materials. Part 1: measurement of elastic constants and microstructural characterization, *Dent Mater* 33:84-98.
82. Hampe R, Theelke B, Lümkmann N, Eichberger M, Stawarczyk B. (2019) Fracture toughness analysis of ceramic and resin composite CAD/CAM material. *Oper Dent* 44-4:E190-E201.
83. Watts DC, Issa M, Ibrahim A, Wakiga J, Al-Samadani K, Al-Azraqi M, et al. (2008) Edge-strength of resin-composite margins. *Dent Mater* 24:129-33.
84. Larsson C, von Steyern PV. (2012) Implant-supported full-arch zirconia-based mandibular fixed dental prostheses. Eight-year results from a clinical pilot study. *Acta Odontol Scand* 71:1118-22.
85. Raigrodski AJ, Yu A, Chiche GJ, Hochstedler JL, Mancl LA, Mohamed SE (2012) Clinical efficacy of veneered zirconium dioxide-based posterior partial fixed dental prostheses: five-year results. *J Prosthet Dent* 108:214-22.
86. Roediger M, Gersdorff N, Huels A, Rinke S (2010) Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: four-year clinical results. *Int J Prosthodont* 23:141-8.
87. Baroudi K, Silikas N, Watts DC (2008) Edge-strength of flowable resin-composites. *J Dent* 36:63-8.
88. Chai H, Lawn BR (2007) A universal relation for edge chipping from sharp contacts in brittle materials: A simple means of toughness evaluation. *ACTA MATER* 55:2555-61.
89. Pfeilschifter M, Preis V, Behr M, Rosentritt M (2018) Edge strength of CAD/CAM materials. *J Dent* 74:95-100.
90. Quinn GD, Giuseppetti AA, Hoffman KH (2014) Chipping fracture resistance of denture tooth materials. *Dent Mater* 30:545-53.
91. Quinn GD, Giuseppetti AA, Hoffman KH (2014) Chipping fracture resistance of dental CAD/CAM restorative materials: Part I, procedures and results. *Dent Mater* 30:e99-3111.
92. Gogotsi G. (2013) Criteria of ceramics fracture (edge chipping and fracture toughness tests). *Ceram Int* 39:3293-300.
93. Batanova OA, Gogotsi GA, Matvienko YuG (2017) Unified curve of the edge chipping resistance in connection with the rounding radius indenter. *Eng Frac Mech* 178:265-78.
94. Tanaka CB, Ballester RY, Souza de G, Zhang Y, Meira JBC (2013) Edge chipping test on microhybrid and nanocomposites, *Dent Mater* 29S:e61.

95. International Organization for Standardization. ISO CEN/TS 843-9:2010. Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 9: Method of test for edge-chip resistance. Geneva: International Organization for Standardization; 2010. Available at: <http://www.iso.org/iso/store.htm>.
96. Petit F, Vandeneede F, Cambier F (2009) Ceramic toughness assessment through edge chipping measurements – Influence of interfacial friction. *J Eur Ceram Soc* 29:2135-41.
97. Chai H, Lee JJ-W, Lawn BR (2011) On the chipping and splitting of teeth. *J Mech Behav Biomed Mater* 4:315-21.
98. Chai H (2015) On edge chipping in cylindrical surfaces. *Int J Solids Struct* 54:12-9.
99. Gogotsi G (2014) Classification of ceramics and glass (edge chipping and fracture toughness). *Ceram Int.* 40:5591-6.
100. Gogotsi GA (2013) Edge chipping resistance of ceramics: Problems of test method. *J Adv Cer* 2:370-7.
101. Kim S-H, Watts DC (2007) In vitro study of edge-strength of provisional polymer-based crown and fixed partial denture materials. *Dent Mater* 23:1570-3.
102. Ereifej N, Silikas N, Watts DC (2009) Edge strength of indirect restorative materials. *J Dent* 37:799-806.
103. International Organization for Standardization. ISO/TS11405:2015. Dentistry – Testing of adhesion to tooth structure. Geneva: International Organization for Standardization; 2015. Available at: <http://www.iso.org/iso/store.htm>.

6 Danksagung

Ich möchte mich von Herzen bei den Menschen bedanken, die mich fortwährend unterstützt und das Erstellen dieser Arbeit ermöglicht haben. Folgenden Personen gebührt mein besonderer Dank:

In erster Linie danke ich meiner Familie für die Unterstützung in den letzten Jahren. Ohne ihre Geduld und ihren Verzicht hätte die vorliegende Arbeit nicht entstehen können.

Frau Prof. Dr. Dipl.-Ing. (FH) Bogna Stawarczyk, MSc danke ich für die Motivation zu dieser Arbeit und für das Ermöglichen als Gastforscher in ihrer Gruppe tätig zu sein. Ihre intensive Beratung sowie ihr fortwährendes Engagement haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die vielen Diskussionen wissenschaftlicher Fragen und Probleme haben das Ergebnis entscheidend mitgeprägt.

Herzlich bedanke ich mich bei Frau PD Dr. Malgorzata Roos für die immer gute und freundliche Zusammenarbeit sowie die kompetente statistische Unterstützung in den gemeinsam bearbeiteten Projekten.

Bei Frau Marlis Eichberger, auf deren große Hilfsbereitschaft ich mich im Labor immer verlassen konnte, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Frau Beatrice Sener danke ich für die gute und unkomplizierte Zusammenarbeit bei ihrer Unterstützung mit REM Analysen.

Frau Dr. Nina Lümke, MSc gebührt mein Dank für die kompetente Unterstützung und den fachlichen Austausch beim Erstellen der Manuskripte zu den durchgeführten Untersuchungen.

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Björn Theelke danke ich für viele fachliche Diskussionen rund um die Bruchzähigkeitsbestimmung und seine Unterstützung mit LSM Analysen bei den durchgeführten Untersuchungen.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern und Doktoranden der Werkstoffkundengruppe an der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik. Das Arbeiten in dieser angenehmen Atmosphäre hat immer Spaß gemacht.